

1900.

N. 8.

ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. C. GRAY, L. W. GILBERT, J. C. FROHMAYER, G. UND I. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 3. HEFT 4.

DES GANZEN ZWÖLF. BÜNDEN 4. HEFT.

KURATORIUM:

P. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND HERAUSGEGEBEN VON

M. PLANCK

BERATUNGSRATH VON

PAUL DRUDE.

MIT DREI TAFELN.



LEIPZIG, 1900.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
12 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 36 M.*

(Ausgegeben am 9. August 1900.)

Inhalt.

	Seite
1. O. Lehmann. Structur, System und magnetisches Verhalten flüssiger Krystalle und deren Mischbarkeit mit festen	649
2. H. Ebert und B. A. Hoffmann. Elektricitäts-erregung in flüssiger Luft	706
3. Victor Hensen. Die Triebkraft für die Tonschwingung in den Labialpfeifen und die Lamellentöne	719
4. C. Runge. Ueber das Spectrum des Radium	742
5. K. v. Wesendonck. Weiteres zur Thermodynamik	746
6. A. Winkelmann. Einwirkung einer Funkenstrecke auf die Entstehung von Röntgenstrahlen	757
7. E. Marx. Ueber den Potentialfall und die Dissociation in Flammengasen	768
8. E. Marx. Ueber das Hall'sche Phänomen in Flammengasen	798
9. E. Riecke. Ueber das Verhältniß der Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und für Elektricität	885
10. F. M. Exner. Notiz zu Brown's Molecularbewegung	843
11. I. Klementić. Ueber den inneren Widerstand des Westonelementes	848
12. W. König. Zwei Erwiderungen	854
13. E. Cohen. Elektromotorische Kraft des Westonelementes, Bemerkung zu einer Arbeit des Hrn. W. Marek	863

Manuscripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Glessen, Nahrungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuscripte druckfertig einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuscriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Citate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuscriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muss dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Uebersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaction und Verlagsbuchhandlung gestattet.

—❖— PROSPEKT. —❖—

Soeben erschien:

LEHRBUCH
DER
DIFFERENTIAL- UND INTEGRALRECHNUNG
UND DER
ANFANGSGRÜNDE DER ANALYTISCHEN GEOMETRIE

MIT BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG
DER BEDÜRFNISSE DER STUDIERENDEN DER
NATURWISSENSCHAFTEN

BEARBEITET VON

DR. H. A. LORENTZ,
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT LEIDEN.

UNTER MITWIRKUNG DES VERFASSERS

ÜBERSETZT VON

DR. G. C. SCHMIDT,
PROFESSOR AN DER KÖNIGL. FORSTAKADEMIE EBERSWALDE.

MIT 118 FIGUREN.

VIII, 476 Seiten. Preis M. 10.—, gebunden M. 11.—

LEIPZIG,

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

1900.

Inhalt.

	Seite
Kapitel I. Algebraische Funktionen, Exponentialgrößen und Logarithmen	1
„ II. Theorie und Anwendung der goniometrischen Funktionen	36
„ III. Graphische Darstellung von Funktionen	72
„ IV. Analytische Geometrie des Raumes	107
„ V. Grundbegriffe der Differentialrechnung	124
„ VI. Regeln für die Differentiation. Anwendungen	143
„ VII. Differentialquotienten höherer Ordnung	178
„ VIII. Partielle Differentialquotienten	206
„ IX. Grundbegriffe und Grundformeln der Integralrechnung	253
„ X. Doppel- und mehrfache Integrale	304
„ XI. Die Taylor'sche Reihe	342
„ XII. Hilfsmittel für die Integration	366
„ XIII. Die Fourier'sche Reihe	384
„ XIV. Differentialgleichungen	402
Auflösungen der Aufgaben	454

Vorrede.

Trotzdem heutzutage viele Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung vor Zuhörern gehalten werden, welche dieses Fach hauptsächlich als Hilfsmittel zum Studium der Naturwissenschaften benutzen wollen, existiert kaum ein Lehrbuch, welches den Bedürfnissen dieser Art von Studierenden gerecht wird. Die vorhandenen Werke, wenigstens die holländischen, scheinen mir einerseits zu ausführlich, andererseits von zu rein mathematischem Inhalt zu sein. Wem es hauptsächlich auf die Anwendungen ankommt, den werden manche Betrachtungen über die Eigenschaften von krummen Linien und Oberflächen nur wenig interessieren. Dagegen haben viele Studierende der Naturwissenschaften wohl das Bedürfnis, zu verstehen, auf welche Weise viele Probleme der Physik und Mechanik auf die Grundbegriffe der Differentialrechnung führen und nur mit Hilfe dieser Begriffe behandelt werden können. In der Regel finden sie nicht die Zeit, um sich mit den vielen Methoden, mit deren Hilfe der Wert von Integralen berechnet werden kann, vertraut zu machen; indes werden sie genügende Kenntnisse von den Anfangsgründen der Integralrechnung und einige Übung, um Aufgaben, die auf einfache Integrale führen, zu lösen, nicht entbehren können. Ebenso werden sie sich in der Theorie der Differentialgleichungen auf die Behandlung einiger der einfachsten und wichtigsten Gleichungen beschränken müssen.

Da ich kein Lehrbuch fand, welches nach diesen Grundsätzen geschrieben war, beschloß ich, selbst eins zusammenzustellen, welches rein mathematische Anwendungen in den Hintergrund treten ließ, dagegen zur Erläuterung ausgiebig Gebrauch machte von Beispielen aus der Mechanik und Physik.

Auch in einigen anderen Punkten bin ich von dem gebräuchlichen Lehrgang abgewichen. So habe ich die TAYLOR'-

sche Reihe an der Stelle behandelt, die mir die natürlichste erschien, nämlich nach den Kapiteln über einfache und Doppel-Integrale. Ich glaubte dies ohne Bedenken thun zu können, da ja die in Betracht kommenden Leser sich nicht auf das Studium der Differentialrechnung beschränken können, sondern sich auch mit der Integralrechnung abgeben müssen. Dem Theorem von FOURIER habe ich ein eigenes Kapitel gewidmet, welches, wie ich hoffe, ohne einen vollständigen Beweis zu liefern, ein genügendes Verständnis dieses wichtigen Gegenstandes ermöglichen wird. Während ich dieses, sonst in einem elementaren Colleg nicht behandelte Theorem ziemlich ausführlich besprochen, habe ich dagegen manches, was allgemein vorgetragen wird, nur kurz entwickelt oder sogar ganz weggelassen; u. a. ist die Theorie der komplexen Größen nur soweit behandelt, als es für die Auflösung der linearen Differentialgleichungen nötig erschien.

Da ich nur die Kenntnis der Lehren der sogenannten niederen Mathematik voraussetzte, so habe ich in den ersten Kapiteln eine Einführung in die analytische Geometrie gegeben. Zwar werden wohl die meisten Leser sich noch etwas eingehender mit diesem Gegenstand beschäftigen müssen, aber manchem wird es doch willkommen sein, schon früh mit dem Gebrauch von Koordinaten und von Gleichungen, auch in der Geometrie des Raumes, vertraut zu werden.

Leiden, Mai 1882.

H. A. Lorentz.

Die vorliegende deutsche Bearbeitung dieses Lehrbuches unterscheidet sich von dem holländischen Original hauptsächlich dadurch, dass auf Wunsch von Prof. SCHMIDT ein Kapitel über die goniometrischen Funktionen und deren Anwendungen aufgenommen worden ist, und in dem ersten Kapitel einiges vorkommt, das ich früher als bekannt vorausgesetzt hatte. Auch in den übrigen Teilen des Buches sind sowohl von Prof. SCHMIDT, wie auch von mir, einige Stellen geändert worden.

Leiden, Juni 1900.

H. A. Lorentz.





ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 2.

**1. Structur, System und magnetisches Verhalten
flüssiger Krystalle und deren Mischbarkeit mit
festen; von O. Lehmann.**

(Hierzu Taf. III u. IV, Figs. 1–169.)

Vor 10 Jahren waren die flüssigen Krystalle noch vollkommen unbekannt. Niemand dachte daran, dass krystallinische Körper die Fähigkeit haben könnten, unter Beibehaltung ihrer gesetzmässigen inneren Structur ohne Zwang zu fliessen oder Tropfen zu bilden wie Wasser oder eine andere Flüssigkeit. „Krystallisirt“ und „fest“ galten fast als gleichbedeutend und eine regelmässige Anordnung der Molecüle in Flüssigkeiten hielt man für vollkommen ausgeschlossen; lehrten doch die Diffusionserscheinungen, dass sich die Teilchen der Flüssigkeiten in beständiger, lebhafter, völlig ungeordneter Fortbewegung befinden und dabei jedenfalls beständig auch unregelmässige Drehungen um wechselnde Axen erfahren.

So ungeheuerlich erschien deshalb noch vor so kurzer Zeit der Begriff eines flüssigen Krystalles, dass, als ich im Jahre 1890 eine Abhandlung mit diesem Titel erscheinen liess¹⁾, manche meiner wissenschaftlichen Freunde solches Vorgehen als argen Missgriff bedauerten, ja die Aufstellung des neuen Begriffes geradezu als einen Faustschlag ins Gesicht der Logik betrachteten.²⁾

So ist es auch nur natürlich, dass die später erschienenen grossen Lehrbücher der physikalischen Krystallographie³⁾ der flüssigen Krystalle mit keinem Worte gedenken.

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **40**. p. 401. 1890; **41**. p. 525. 1890; vgl. ferner Zeitschr. f. phys. Chem. **5**. p. 427. 1890.

2) Ich selbst war nicht lange zuvor ähnlicher Meinung gewesen. Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**. p. 468 unten, 1889. Der Fall zeigt aufs neue die Bedeutung mikroskopischer Untersuchungen für die Bildung neuer Begriffe.

3) Th. Liebisch, Phys. Krystallographie 1891; P. Groth, Phys. Krystallographie 1895.

In den Annalen der Physik erschien eine Entgegnung¹⁾, in welcher unter Hinweis auf Versuche mit Seifenlösungen die Behauptung aufgestellt wurde, die sogenannten flüssigen Krystalle seien nichts anderes als breiige Massen fester Kryställchen, umschlossen von einer öligen, mit der Mutterlauge nicht mischbaren Flüssigkeitsschicht.

Bei der grossen Erfahrung und dem meisterhaften allbekannten Geschick des Verfassers dieser Entgegnung in ähnlichen feinen physikalischen Untersuchungen mochte wohl allgemein angenommen werden, dass damit die so ganz und gar nicht in den Rahmen der damaligen Vorstellungen passende Neuerung²⁾ endgültig beseitigt sei.

Bald gelang indes der Nachweis³⁾, dass die fraglichen Versuche durchaus nicht gegen, sondern für die Existenz flüssiger Krystalle sprechen und geradezu einen sehr schätzenswerten Beitrag zu deren Kenntnis bilden.

Dass die flüssigen Krystalle keine breiartigen Massen sind, folgt übrigens schon aus den chemischen Untersuchungen Reinitzer's⁴⁾ und Gattermann's⁵⁾, welche gezeigt haben, dass die fraglichen Stoffe durchaus homogen sind, ferner auch aus den Arbeiten von Schenck⁶⁾, Schenck und Schneider⁷⁾,

1) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 613. 1894.

2) Jacques Boyer leitet ein Referat in Cosmos, 4. Septbr. 1897, Nr. 658, p. 291 betitelt: „Les Crystaux Liquides“ mit folgenden Worten ein: „La vue de ce titre procurera à quelques lecteurs un moment de douce gaieté (j'en suis bien aise), et ils se demanderont, en passant mon article (cela me va moins bien), comment une revue sérieuse peut-elle insérer une élucubration si contraire au bon sens? Pour me disculper, je répondrai comme l'écolier pris en faute: je n'y suis pour rien, adressez-vous à l'auteur de cette bizarre dénomination, le Dr. Lehmann de Carlsruhe.“

3) O. Lehmann, Wied. Ann. 56. p. 771. 1895.

4) Fr. Reinitzer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 94. (2) p. 719. 1888; 97. (1) p. 167. 1888.

5) L. Gattermann, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 23. p. 1738. 1890.

6) R. Schenck, Habilitationsschrift, Marburg 1897; Zeitsch. f. phys. Chem. 28. p. 280. 1899.

7) R. Schenck u. Fr. Schneider, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. p. 546. 1899.

A begg und Seitz¹⁾ und denjenigen von Hulett²⁾, aus welchen hervorgeht, dass sich weder durch Filtriren, noch durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln ein fester Körper aus dem angeblichen Brei abscheiden lässt, dass dieser Brei sich mechanischen Einwirkungen gegenüber durchaus nicht wie ein Brei verhält, sondern sogar leichter beweglich ist als die daraus bei höherer Temperatur entstehende isotrope Flüssigkeit (d. h. geringere innere Reibung besitzt), dass dagegen die Dielektricitätsconstante für beide Flüssigkeiten sehr nahe gleich ist, während sie im Falle der Anwesenheit fester Partikelchen in der einen Flüssigkeit für diese sehr wesentlich kleiner sein müsste, endlich dass die Umwandlungstemperaturen der flüssigen Krystalle auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln durchaus constante, genau bestimmbare sind, obschon sie sich bei Zumischung fremder Stoffe und bei Aenderung des Druckes ganz den für reine Substanzen gültigen Gesetzen entsprechend ändern und zwar in ausserordentlich hohem Maasse, sodass man hieraus Nutzen ziehen kann zu genauer Bestimmung des Moleculargewichtes organischer Stoffe.

Retgers³⁾, ein durch die Gründlichkeit und Genauigkeit seiner Untersuchungen in weiten Kreisen bekannter und hochgeschätzter Forscher auf krystallographischem Gebiete giebt zu, dass es sich um reine Flüssigkeiten handle und dass sie in mancher Hinsicht gleiches Verhalten zeigen wie Krystalle, bestreitet aber aufs entschiedenste, dass man sie als flüssige „Krystalle“ bezeichnen dürfe. Tammann⁴⁾ und Schaum⁵⁾ umgekehrt erkennen wohl die krystallinische Natur der Körper an, bestreiten aber, dass man sie zu den Flüssigkeiten rechnen dürfe.

Es wird also zunächst festzustellen sein, was ist ein Krystall?⁶⁾ Sodann, wann ist ein Körper flüssig?

1) R. A begg u. W. Seitz, Zeitschr. f. phys. Chem. 19. p. 491. 1899.

2) G. A. Hulett, Zeitschr. f. phys. Chem. 28. p. 629. 1899; vgl. auch W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. (2) 2. p. 393. 1897.

3) J. W. Retgers, Neues Jahrb. f. Min. 2. p. 167. 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. 14. p. 34. 1894.

4) G. Tammann, Wied. Ann. 62. p. 284. 1897. Vgl. auch Abschn. XXII.

5) K. Schaum, Dissertation Marburg, 1897; Liebig's Ann. 300. p. 208. 1898.

6) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallographie 18. p. 457. 1890.

I. Die bisherigen Definitionen des Krystallbegriffes.

Noch bis ins 18. Jahrhundert herrschte allgemein die Ansicht, die Krystalle seien ebenso wie die Tiere und Pflanzen *Individuen*, ja man suchte wohl umgekehrt die Entstehung der Organismen als einen Krystallisationsvorgang aufzufassen — man denke nur an die Krystallisation des Homunculus im zweiten Teil von Goethe's Faust.

Später änderten sich wohl im allgemeinen die Ansichten, doch gab das eigentümliche Vermögen verletzter Krystalle, in die Mutterlauge eingebracht, wieder auszuheilen¹⁾, und namentlich die Bildung zierlich gegliederter, an organische Bildungen erinnernder Skelette²⁾, wofür z. B. die Schneesterne ein allbekanntes Beispiel bieten, immer wieder aufs neue Anlass, auf die alten Vorstellungen zurückzukommen und selbst Retgers betrachtet einen Krystall als ein „*Individuum*“ und als sein wichtigstes, für ihn charakteristisches Kennzeichen seine „*regelmässige, von ebenen Flächen begrenzte Gestalt*“.

„Ein Krystall,“ sagt er, „ist ein von natürlichen ebenen Flächen umgrenztes, mehr oder weniger ausgebildetes, festes Individuum . . . Ebenso wie eine Pflanze oder ein Tier hat ein Krystall ein Jugendstadium des raschen Wachstums und einen erwachsenen Zustand, wo er trotz reichlichster Nahrungszufuhr nicht grösser werden kann.“ . . .

„Dass die von Lehmann entdeckten Flüssigkeiten doppelbrechend sind, hieran ist nach seinen Beschreibungen und Abbildungen nicht zu zweifeln; aber zu einem Krystall ist doch noch mehr nötig, vor allem die Fähigkeit sich zu facetiren, d. h. sich mit ebenen Flächen zu versehen.“

1) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 309. 1888; Fr. Scharff, Neues Jahrb. f. Min. 1876. p. 24; A. Rauber, Die Regeneration der Krystalle. Leipzig, Besold. 1896.

2) Martin Frobenius Ledermüller's, Hochfürstl. Brandenburg-Culmbachischen Justiz-Raths, wie auch d. Kayserl. Akad. d. Naturf. u. d. Deutsch. Gesellsch. zu Altdorf Mitglieds, Mikroskopische Gemüths- und Augenergötzung, Verlag von Adam Wolffgang Winterschmidt, Kupferstecher in Nürnberg 1763; M. Vogelsang, Die Krystallisation, herausgegeben von F. Zirkel, Bonn 1875; A. Famintzin, Mém. Acad. St. Petersburg (32) 7. p. 10. 1884; Butley, Mineralog. Mag. 9. p. 261. 1891.

Retgers übersieht hierbei ganz, dass schon in meiner ersten Abhandlung über Krystallwachstum¹⁾ der Nachweis geführt wurde, dass alle diese Eigentümlichkeiten des Wachstums ihre einfache Erklärung darin finden, dass den Ecken und Kanten des wachsenden Krystalles am reichlichsten Material zuströmt, während auf den Flächen das Wachstum beeinträchtigt wird durch Anhäufung von Verunreinigungen und Freiwerden von Krystallisationswärme (Hofbildung).²⁾ Es giebt kein Wachstumscentrum im Krystall, keine Wachstumsachsen³⁾, die von diesem Centrum ausgehen, jeder kleinste Splitter verhält sich genau ebenso wie das Ganze, die Krystalle sind keineswegs unteilbare Wesen — Individuen —, sondern allenfalls Aggregate von solchen, von Atomen oder Molecülen.

Einen Menschen kann man unbeschadet seiner Existenz nicht einmal in Gedanken in zwei Teile zerschneiden, wohl aber einen Krystall.

Ganz entgegengesetzter Ansicht ist nun Retgers. Ein verletzter oder durch Schleifen in andere Form gebrachter Krystall ist nach ihm kein Krystall mehr. Mit aller Entschiedenheit lehnt er es ab, z. B. einen zur Kugel geschliffenen Kalkspatkrystall oder ein Spaltungsrhomboeder als Krystall anzuerkennen, deshalb, weil Schleif- oder Spaltflächen keine „natürlichen“ sind.

Max Bauer⁴⁾ macht, von ähnlichen Anschauungen ausgehend, den Vorschlag, zu unterscheiden zwischen „Krystallen“ und „krystallisirten Stoffen“.

Aber wo ist denn die Grenze? Soll etwa ein Bergkrystall deshalb, weil ihm ein winziges Stück an einer Ecke abgeschlagen ist, oder weil eine Fläche nicht vollkommen eben, sondern schwach gestreift ist, nicht als „Krystall“ gelten,

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallographie 1. p. 433. 1877; vgl. auch O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 320. 1888.

2) Ist die auskrystallisirende Substanz der Lösung mehr oder weniger dissociirt, so findet im Hofe der Krystalle fortwährende Neubildung derselben statt und je nach der Geschwindigkeit dieser Umbildung wird der Hof mehr oder weniger ausgedehnt und somit ebenfalls das Wachstum des Krystalles beeinflusst. Vgl. auch Molecularphysik 1. p. 623. 1888.

3) A. Knop, Molecularconstitution und Wachstum der Krystalle. Leipzig, Haessel 1867; A. Rauber, l. c.

4) M. Bauer, Lehrb. d. Mineralogie p. 10 u. 11. 1886.

sondern unter die „krystallisirten Stoffe“ oder im zweiten Fall nach Retgers unter die „unentwickelten Krystalle“ eingereiht werden? Wollten wir so peinlich genau sein, so gäbe es in der Natur überhaupt keine Krystalle, denn jeder Krystall einer Mineralien- oder Chemikaliensammlung hat irgend eine kleine Unvollkommenheit.

Von minimalen Störungen der Form bis zu den in Frage stehenden giebt es aber eine *continuirliche Reihe von Uebergängen*. Nirgendwo lässt sich eine Grenze ziehen. Wir müssen also selbst ein aus Bergkrystall geschliffenes Brillenglas oder ein reich verästeltes Salmiakskelett im vollen Sinne des Wortes als Krystall anerkennen.

Nicht die bei freiem, ungestörtem Wachstum entstandene äussere Form ist es also, was das Wesen eines Krystalles ausmacht, sondern das, was dieselbe bedingt, die Abhängigkeit des Krystallwachstums von der Richtung, die *Anisotropie* der Substanz, welche auch dadurch zum Ausdruck kommt, dass überhaupt alle physikalischen Eigenschaften, welche sich mit der Richtung ändern können, wirklich davon abhängen. Diese sind: die Schubelastizität, die äussere und innere Reibung, die Cohäsion und Adhäsion, die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität, die magnetische Permeabilität und die Dielektricitätsconstante, sowie die davon abhängigen, namentlich die Ausbreitungsgeschwindigkeit und die Absorption des Lichtes.

Mit Recht definirt deshalb Groth¹⁾ in seinem Lehrbuch der physikalischen Krystallographie: „*Ein Krystall ist ein homogener anisotroper fester Körper*“. Die Form wird gar nicht erwähnt.

Aber auch gegen diese, wohl meist angenommene Definition lassen sich Bedenken geltend machen, zunächst gegen das den Krystallen zugeschriebene Attribut der „*Homogenität*“. Stellen wir uns ein zu einem Lampencylinder zusammengebogenes Glimmerblatt vor. Durch das Zusammenbiegen kann doch wohl seine krystallinische Natur nicht verloren gegangen sein und doch ist es nicht mehr streng als homogener Körper zu betrachten. Die zierlichen Eisblumen an Fensterscheiben, die gewundenen Bergkrystalle, gebogene Blei- oder Goldkrystalle

1) P. Groth, Phys. Krystallographie 3. p. 245. 1895.

müssen sicherlich auch zu den Krystallen gerechnet werden; denn es giebt unzählige *lückenlose Uebergänge zu vollkommen homogenen Krystallen*.

Gleiches gilt von den nach aussen hin violett gefärbten, innen farblosen Octaedern, die sich aus einer Lösung von Alaun gebildet haben, der man während der Krystallisation in steigendem Maasse Chromalaun zusetzte, obschon sie doch nicht einmal chemisch homogen sind.

Lässt man Meconsäure aus mit Anilinviolett gefärbter Lösung krystallisiren, so tritt in immer zunehmendem Maasse eine trichitische Zerfaserung und Violettfärbung der ursprünglich farblosen Krystalle ein, und das Endergebnis ist ein in annähernd radiale Fasern verzweigter kugelförmiger Krystall, ein sogenannter Sphärokrystall.¹⁾ Auch von diesen sowohl physikalisch als chemisch inhomogenen Sphärokrystallen zu vollkommen homogenen Krystallen giebt es *stetige Uebergänge*; nirgends zeigt sich eine Grenze, die Homogenität muss also gleichfalls aus der Definition des Begriffes Krystall gestrichen werden.

Kann man nun aber sagen, jeder anisotrope feste Körper, gleichviel ob homogen oder nicht, sei ein Krystall?

Dann wäre ein Stück Holz auch ein Krystall und das ist es sicher nicht! Wirklich lässt sich, wie ich gezeigt habe²⁾, noch eine Eigenschaft angeben, die ausschliesslich den Krystallen zukommt, die „*Wachstumsfähigkeit*“. Man könnte einwenden — und derartige Einwände sind von Ostwald, Retgers und Schaum³⁾ wirklich gemacht worden — der verkohlte Docht einer Talgkerze, welcher ein anisotroper Körper ist und sich durch Ablagerung von Russendriten vergrössert, müsste unter solchen Umständen auch als Krystall bezeichnet werden!

Solches Wachstum ist aber, wie man sich leicht klarlegen kann, keineswegs vergleichbar mit dem eines Krystalles, denn bei diesem sind die neu sich anlagernden Schichten in genau

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 51. p. 47. 1894; Zeitschr. f. Krystallographie 18. p. 457. 1890.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krystallographie 18. p. 457. 1890.

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 7. p. 227. 1891; J. W. Retgers, Neues Jahrb. f. Min. 1895. p. 167; K. Schaum, Dissertation, Marburg 1897.

der gleichen Weise (oder bei Mischkrystallen, wenigstens in nur wenig abweichender Weise) anisotrop wie der vorhandene Kern, bei den Russdendriten dagegen nicht. Man wird somit genauer als das, was den krystallisirten Zustand kennzeichnet, angeben müssen, das Auftreten einer Art „*molecularer Richtkraft*“, wie ich vorläufig kurz sagen will, welche die neu sich ansetzenden Teilchen zwingt, sich in ganz bestimmter Stellung, etwa parallel den bereits vorhandenen anzusetzen.

Definiren wir also: „*Ein Krystall ist ein anisotroper fester Körper, welcher moleculare Richtkraft auszuüben vermag*“, so umfasst diese Definition sowohl die vollkommenen, wie auch die in ihrer Ausbildung hinsichtlich der Form oder der Structur gestörten Krystalle, ist also scheinbar unanfechtbar.

Die Auffindung von anisotropen Flüssigkeiten, welche gleichfalls moleculare Richtkraft besitzen, d. h. deren Tropfen beim Wachstum in den neu hinzugekommenen Schichten dieselbe Anisotropie zeigen und ihre regelmässige innere Structur immer bewahren, wie stark man sie auch in strömende Bewegung versetzen oder durcheinander rühren mag, stellt nun aber die Richtigkeit auch dieser Definition in Frage, das Attribut „fest“ erscheint nicht nur überflüssig, sondern geradezu unzulässig.

Man hat hiergegen geltend gemacht, es empfehle sich, um eine Störung der gewohnten Definitionen zu vermeiden, einfach *festzusetzen*, dass nur *feste* anisotrope Körper als Krystalle bezeichnet werden dürfen, dass dagegen anisotrope Flüssigkeiten mit einem anderen Namen belegt und von der Krystallographie ausgeschlossen bleiben sollen. Dieser Einwand kommt in der That in sämtlichen, seit Entdeckung der flüssigen Krystalle erschienenen Lehrbüchern der Physik und Krystallographie zum Ausdruck und es sind auch Vorschläge gemacht worden, die flüssigen Krystalle einfach unter die „doppelbrechenden Flüssigkeiten“ oder unter die infolge von „Spannungen“ doppelbrechenden Körper oder die „optischen Anomalien“ einzureihen.

Im Folgenden soll nun mit aller Ausführlichkeit dargelegt werden, dass auch diese Einwände unberechtigt sind, dass sich eine continuirliche Reihe von Uebergängen zwischen festen und flüssigen Krystallen herstellen lässt, dass nirgendwo eine

Grenze gezogen werden kann, dass wir somit die fraglichen Flüssigkeiten nicht nur als „flüssige Krystalle“ bezeichnen dürfen, sondern *müssen*, und dass es keine Schwierigkeiten bereitet, dieselben in die bekannten Systeme einzureihen, während ein Zusammenhang mit den optischen Anomalien, der Doppelbrechung durch Spannung etc., wenigstens in dem gemeinten Sinne, völlig fehlt.

II. Flüssige Krystalle mit parallelen Moleculen.

Bezüglich der Entdeckung der flüssigen Krystalle und der Art ihrer Herstellung sei auf die eingangs citirte Abhandlung¹⁾ verwiesen. Dort wird auch nachgewiesen, dass die flüssig krystallinische Modification der untersuchten Stoffe, z. B. von p-Azoxyphenetol, welches im Folgenden speciell näher betrachtet werden soll, zu der gewöhnlichen festen Modification im Verhältnis der Enantiotropie²⁾ steht. Es ist nun eine fast allgemein zu beobachtende Erscheinung, dass bei enantiotropen Umwandlungen die neue Modification regelmässig orientirt gegen die früher vorhandene auftritt³⁾, man kann somit erwarten, und der Versuch hat auch diese Erwartung bestätigt⁴⁾, dass gleiches für die Bildung der flüssigen Krystalle gelten wird.

Würde man die Umwandlung eines festen Krystalles in die flüssig krystallinische Modification bewirken, während derselbe ringsum frei in einer specifisch gleich schweren Flüssigkeit schwebt, so wäre freilich von einer solchen Beziehung zwischen der Orientirung der Moleculé vor und nach der Umwandlung nichts zu bemerken, denn der flüssig gewordene Krystall würde sich sofort in einen Tropfen zusammenziehen, in welchem die Moleculé nicht mehr, wie in dem festen Krystall, parallel gestellt sind, sodass ein directer Vergleich der Structuren unmöglich ist.

Erhitzt man aber eine dünne Schicht des Präparates (Azoxyphenetol), welche zwischen Objectträger und Deckglas

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 40. p. 401. 1890.

2) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 119. 1888.

3) l. c. p. 157 ff.

4) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. p. 525. 1890.

eingeschlossen ist, also beiderseits an Glasflächen angrenzt, so wird eine derartige mit Umstellung der Molecüle verbundene Contraction der Masse bei der Umwandlung verhindert, denn die an der Oberfläche befindlichen Molecüle werden durch die Adsorptionskraft des Glases in der Stellung, in welcher sie sich aus den Molecülen der festen Substanz gebildet haben, festgehalten, und damit entfällt auch für die übrigen jeder Grund, eine andere Stellung als diese einzunehmen; sie werden vielmehr infolge der Wirkung der molecularen Richtkraft suchen, alle ihre den festgehaltenen Molecülen parallele Lage zu bewahren. Dies ist in der That der Fall, wie man besonders gut erkennen kann, wenn die Erhitzung des Präparates zwischen gekreuzten Nicols vorgenommen wird. Die ursprünglich vorhandenen nadelförmigen Krystalle, welche je nach ihrer Dicke und Richtung im Gesichtsfelde hell oder dunkel, oder farbig erscheinen, verschwinden bei Ueberschreitung der Umwandlungstemperatur, aber ihre *Contouren bleiben erhalten*, nur die Verteilung von hell und dunkel wird eine andere, doch so, dass beim Drehen des Präparates wieder *jeder Krystall ebenso einheitlich auslöscht wie zuvor*, sodass also allenthalben die Molecüle dieselbe Stellung haben — kurz ausgedrückt, „parallel“ sein — müssen. Selbst wenn man die Temperatur etwas über die Umwandlungstemperatur in die isotrope Flüssigkeit steigert, *treten beim Wiedererkalten genau dieselben einheitlich auslöschenden flüssigen Krystalle wieder auf*, augenscheinlich deshalb, weil sich unter solchen Umständen die am Glase haftende Molecülschicht nicht umwandelt. Nur wenn die Umwandlungstemperatur erheblich überschritten wird, bilden sich beim Abkühlen anders geartete flüssige Krystalle, nämlich unregelmässige Complexe von Tropfen.

Der Versuch lehrt also zugleich, dass die *Umwandlungstemperatur durch Contact mit einer völlig indifferenten Substanz beeinflusst werden kann*, was scheinbar thermodynamischen Gesetzen widerspricht, aber nur dann, wenn man übersieht, dass dieser Einfluss sich nur auf eine Schicht von molecularer Dicke erstreckt. Würde die indifferente Substanz molecular mit der umwandlungsfähigen gemischt sein, einen Mischkrystall mit derselben bilden, so würde allerdings die Aenderung der Umwandlungstemperatur sich auf die ganze Masse erstrecken,

was mit den Beobachtungen¹⁾ gut übereinstimmt. Derselbe Einfluss des Contactes zweier Substanzen lässt sich übrigens naturgemäss auch beim Schmelzpunkt beobachten²⁾ und der Umstand, dass zur Ueberkühlung mancher geschmolzener Körper und somit zur Erzielung labiler monotroper Modificationen erhebliche Erhitzung über den Schmelzpunkt erforderlich ist, mag darauf zurückzuführen sein, dass auch bei Erhitzung über den Schmelzpunkt an der Wand des Gefässes noch eine Schicht fester Substanz von nur molecularer Dicke übrig bleibt, zu deren Beseitigung eine erhebliche Erhitzung über den Schmelzpunkt notwendig ist. Insofern diese Schmelzpunktsänderungen mit dem Moleculargewicht in Beziehung stehen, läge hier eine Methode vor, das Moleculargewicht durch Studien über unterkühlte Schmelzen zu ermitteln.

Um nun die Beziehung zwischen der Orientirung der flüssigen Krystalle und der der festen, aus welchen sie entstanden sind, zu ermitteln, war es nötig, zunächst die Form der letzteren zu bestimmen. Die mir zur Verfügung stehenden makroskopischen Krystalle waren zu einer solchen Bestimmung zu unvollkommen, das Material auch unzureichend um neue, bessere herzustellen. Ich habe deshalb versucht, durch mikroskopische Beobachtung wenigstens oberflächlich die Form festzustellen. Auf genauere Messung wurde verzichtet, da sich bei ausreichender Quantität des Stoffes leicht gut messbare grosse Krystalle züchten lassen, somit eine ungenaue mikroskopische Bestimmung keinen Zweck hatte. Als Lösungsmittel wurden namentlich Mineralöl, Bromnaphtalin und Methylenjodid benutzt.

Der Versuch ergab, dass *p*-Azoxyphenetol dimorph ist. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modification tritt in tafelförmigen monoklinen Krystallen auf. Tafelebene ist das dritte Pinakoid³⁾, die Umgrenzung der Tafel ein Prisma dritter Art, der Kantenwinkel derselben 34° , die Schiefe der Axe 24° . Im polarisirten Lichte erscheinen die Krystalle gelb, wenn die Schwingungsebene (kurze Nicoldiagonale) der langen Diagonale

1) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 788. 1898.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. 24. p. 1. 1885; 51. p. 66. 1894.

3) Die Bezeichnungen nach Groth, Phys. Krystallographie, 3. Aufl. p. 359. 1895.

der Tafeln parallel ist, farblos in der dazu senkrechten Stellung. Ausser den genannten Flächen tritt noch ein Pinakoid zweiter Art auf, welches häufig vorherrschend wird, sodass die Krystalle nicht mehr tafelförmig, sondern nadelartig erscheinen und sich nur schwer von den ebenfalls nadelartigen und in gleicher Weise dichroitischen Krystallen der labilen Modification unterscheiden lassen, um so weniger, als diese gleichzeitig auftreten und nur geringe Neigung zur Umwandlung zeigen. Erst bei längerem Nebeneinanderliegen der beiden Krystallarten in der Lösung werden allmählich die labilen von den stabilen aufgezehrt.

Vermutlich sind auch die aus dem Schmelzfluss sich ausscheidenden Nadeln Krystalle der labilen Modification. In einer Lage liegen die Auslöschungsrichtungen der Längsrichtung parallel und die Nadeln erscheinen im polarisirten Licht gelb, wenn die Schwingungsrichtung mit der Längsrichtung übereinstimmt, senkrecht dazu farblos, das System scheint also ebenfalls das monosymmetrische zu sein. Eine weitergehende Aehnlichkeit mit den Nadeln der stabilen Krystalle ist nicht vorhanden, denn wendet man die labilen Nadeln um 90° , so sind die Auslöschungen nicht mehr parallel der Längsrichtung, sondern eine derselben läuft ungefähr parallel der kurzen (einen Kantenwinkel von 27° bildenden) Endfläche. Der Winkel beträgt indess nur etwa 14° und diese Richtung ist auch diejenige Richtung der Lichtschwingungen, bei welcher die Krystalle gelb erscheinen, während sie bei der dazu senkrechten Richtung farblos bleiben.

Tritt nun bei einem in dieser Lage befindlichen Krystall, welcher beiderseits an Glasflächen adhärirt, Umwandlung in die flüssig krystallinische Modification ein, so haben nach der Umwandlung die Auslöschungsrichtungen dieselbe Lage wie zuvor, d. h. war der Krystall vor der Umwandlung in Dunkelstellung zwischen gekreuzten Nicols, so ist es auch der an seine Stelle getretene, als Pseudomorphose aufzufassende, flüssige Krystall. Auch die Richtungen grösster und kleinster Lichtabsorption stimmen überein, denn befand sich der Krystall im polarisirten Lichte in der Lage, in welcher er intensiv gelb erschien, so erscheint er auch nach der Umwandlung intensiv gelb gefärbt, während für die dazu um 90° verdrehte Stellung

das Präparat in beiden Fällen farblos erscheint. Die flüssigen Krystalle besitzen somit denselben Dichroismus wie die festen.

Schiebt man in das Ocular des Mikroskopes an der Stelle, wo das objective Bild des Präparates entsteht, einen Gypskeil ein, dessen Hauptschwingungsrichtungen gegen die der gekreuzten Nicols um 45° verdreht sind und untersucht, bei welcher Stellung des Krystalles Additionsfarben und bei welcher Subtractionsfarben auftreten, so ergibt sich, dass auch in dieser Beziehung Uebereinstimmung stattfindet, d. h. dass die grössten und kleinsten Axen der Fresnel'schen Schnittellipse sich decken, und zwar erweist sich die Schwingungsrichtung, für welche die Krystalle gelb erscheinen als diejenige, welche die kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit, somit den grösseren Brechungsexponenten besitzt.

Findet die Umwandlung der nadelförmigen Krystalle in der Stellung statt, bei welcher die Auslöschungsrichtungen den Kanten parallel laufen, so ist dies nach der Umwandlung nicht mehr der Fall und gleiches gilt für den Dichroismus, sowie für die Lage der Fresnel'schen Schnittellipse. Die Verdrehung dieser Richtungen durch die Umwandlung beträgt etwa 45° .

Um auch ein Urteil zu bekommen über die Form der Fresnel'schen Ellipse, wurden sowohl für den festen, wie für den flüssig krystallinen Zustand, wenigstens annäherungsweise die beiden Brechungsexponenten bestimmt und zwar durch Anwendung stark brechender Flüssigkeiten. Krystalle von festem Azoxyphenetol waren in einer geeigneten Mischung von Bromnaphtalin und Alkohol etwa vom Brechungsexponenten 1,5 unsichtbar, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes solche Lage hatte, dass sie farblos erschienen. Um die Contouren bei derjenigen Lage der Schwingungsrichtung; bei welcher die Farbe intensiv gelb war, zum Verschwinden zu bringen, musste geschmolzener Schwefel, gemischt mit Methyljodid, benutzt werden. Da in geschmolzenem Schwefel Schwefelkrystalle nahezu unsichtbar sind, muss dessen Brechungsexponent etwa $= 2$ sein und hiernach ergibt sich schätzungsweise derjenige des Azoxyphenetols etwa $= 1,9$.

Für die flüssig krystallinische Modification konnte Bromnaphtalin nicht angewendet werden. Statt dessen wurde ge-

schmolzener Zucker benutzt, in welchem Zuckerkrystalle nahezu unsichtbar sind, welcher somit etwa den Brechungsexponenten 1,5 haben muss. Auch in diesem Falle wurden die Krystalle unsichtbar, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes solche Lage hatte, dass sie farblos erschienen.

Der Brechungsexponent für die andere, der gelben Färbung entsprechende Lage ergab sich durch Vergleich mit geschmolzenem Schwefel. Man konnte erkennen, dass der Brechungsexponent etwas kleiner ist als für die feste Substanz, etwa $= 1,8$. Aehnliche Resultate wurden auch erzielt durch Aufsaugen der flüssigen Masse in sehr engen, relativ dickwandigen, gläsernen Capillarröhren, welche sodann unter dem Mikroskop in einer Flüssigkeit von gleichem Brechungsexponenten betrachtet und in dieser bis zum Umwandlungspunkt in die flüssig krystallinische Modification oder bis zum Schmelzpunkt der flüssigen Krystalle (Umwandlungspunkt in die isotrop flüssige Modification) erhitzt wurden.

Auch die Interferenzfarben eines mikroskopischen Präparates von Azoxyphenetol zwischen gekreuzten Nicols führten zu gleichem Ergebnis. Zunächst liess sich unter Anwendung eines compensirenden Gypskeiles im Ocular oder eines Spectraloculars leicht constatiren, dass die *Interferenzfarben für festes und flüssig krystallinisches Azoxyphenetol von gleicher Dicke¹⁾ nahezu gleich sind, dass aber für das flüssig krystallinische die Differenz der Brechungsexponenten etwas kleiner ist.* Der Zusammenhang der Interferenzfarben mit der Dicke der Präparate auch nach dem Uebergang in die flüssig krystallinische Modification konnte nach diesen Methoden sehr gründlich studirt und so insbesondere auch nachgewiesen werden, dass die flüssigen Krystalle mit parallel gestellten Moleculen im Innern ebenso wie die festen durchaus homogen sein können, *insofern der Gangunterschied der Strahlen der Dicke proportional ist*, sodass es also möglich wäre, aus der Dicke des Präparates und der Differenz der Brechungsexponenten die Interferenzfarbe voraus zu berechnen.

Der thatsächlichen Ausführung dieser Berechnung stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dass eine genaue Bestimmung

1) d. h. für dieselbe Stelle vor und nach der Umwandlung.

der Dicke (falls man nicht die beobachteten Interferenzerscheinungen bei den festen Krystallen hierzu verwerten will) nicht ganz leicht ist. Die Mikrometerschraube des Mikroskopes, welche nur hundertstel Millimeter zu messen gestattete, war unzureichend. Ein Glimmerblättchen von ein Tausendstel Millimeter Dicke gleichzeitig unter das Deckglas gebracht, erwies sich als erheblich dicker als die gewöhnlich benutzten Präparate, sodass anzunehmen ist, dass deren Dicke zwischen 0,001 und 0,0001 mm schwankt.

Ein Gypsblättchen von Rot erster Ordnung hat eine Dicke von 0,05642, der Unterschied der beiden Brechungsexponenten beträgt 0,00977.¹⁾ Da die Doppelbrechung des festen Azoxyphenetols etwa 40 mal so gross ist als die von Gyps, wird somit die Dicke eines Präparates, welches das Rot erster Ordnung zeigt, etwa 0,0018 mm betragen müssen. Wurde das Deckglas ohne Zwischenfügung des Präparates lose auf den Objectträger gelegt, sodass der Zwischenraum nur Luft enthielt, so zeigte das reflectirte Licht Interferenzfarben sechster Ordnung, entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,0016 mm. Auch diese Betrachtungen bestätigen also das Ergebnis, dass die Dicke der Präparate gewöhnlich etwa 0,001 mm beträgt.

Durch Compensation mittels des Gypskeiles liess sich auch ein Urtheil über die *Dispersion* gewinnen. Combinirt man einen Gypskeil mit einem Gypsblättchen von gleichförmiger Dicke, sodass Subtractionsfarben entstehen, so zeigen sich sämtliche Farbenstreifen verschoben und hinter dem der Stelle gleicher Dicke beider Gypspräparate entsprechenden schwarzen Streifen, welcher beim Fehlen des Gypsblättchens an der Schneide des Keiles liegt, wiederholen sich alle Farbenstreifen in umgekehrter Folge wie bei einem Babinet'schen Compensator. Bei Anwendung eines Präparates von Azoxyphenetol trat nun aber an Stelle des schwarzen Streifens ein Streifen auf, welcher links violett, rechts grün war. Der nächstgelegene Streifen rechts war links ziegelrot, rechts blaugrün, der nächste Streifen links: rechts citronengelb, links ultramarinblau. Aehnliche Unterschiede gegenüber den bei Anwendung eines Gypsblättchens auftretenden Farben zeigten sich bei den folgenden Streifen.

1) T. Liebisch, Phys. Krystallographie p. 471. 1891.

Die Dispersion des Azoxyphenetols ist somit erheblich verschieden von derjenigen von Gyps. Wurde statt Azoxyphenetol Pikrinsäure benutzt, so war die Ordnung der Farben gerade umgekehrt. Flüssig krystallinisches Azoxyphenetol zeigte gleiche Farben wie festes, besitzt also nahe gleiche Dispersion wie dieses.

III. Krystalltropfen in erster Hauptlage.

Beseitigt man die Adhäsion zwischen Azoxyphenetol und Glas dadurch, dass man dem Präparat eine Spur Oel (oder Colophonium) zusetzt, welches sich als dünne Schicht an die Glasflächen anlegt, so vermögen die Molecüle nach dem Uebergang in die flüssig krystallinische Modification ihre Stellung nicht mehr zu bewahren und die Masse sucht sich infolge der Wirkung der Oberflächenspannung in Tropfen zusammenzuziehen. Nimmt man reichlicher Oel, so kann man einzelne freie Tropfen bekommen. Noch deutlicher zeigt sich diese Erscheinung bei Anwendung von geschmolzenem Zucker statt des Oeles, in welchem die flüssig krystallinische Modification nicht wie in Oel löslich ist. Gewisser Complicationen wegen, die weiter unten besprochen werden, soll indes zunächst angenommen werden, dass nicht Zucker, sondern Mineralöl oder Colophonium die Krystalltropfen umgibt.

Die regelmässige innere Structur solcher „*Krystalltropfen*“ des Azoxyphenetols, wie sie kurz genannt werden sollen, verrät sich schon bei Betrachtung in gewöhnlichem Lichte durch das Auftreten eines *dunklen (eventuell hellen) Punktes mit grauem Hof* in der Mitte, wenigstens wenn die Tropfen diejenige Stellung haben, die sie bei dickeren Präparaten gewöhnlich von selbst annehmen (Fig. 1).

Der dunkle Punkt, wir wollen ihn *Symmetrie-* oder „*Kernpunkt*“ nennen, wird hervorgerufen durch eine eigentümliche Lichtbrechung, ähnlich wie bei Schlieren in inhomogenen Flüssigkeitstropfen. Schon eine oberflächliche Betrachtung erklärt die Entstehung. Da nämlich rings um den Punkt oder richtiger die *Axe*, deren Projection der Punkt ist, die „*Symmetrieaxe*“, alles symmetrisch ist, sind jedenfalls auch die Molecüle auf der Kugeloberfläche in concentrischen Kreisen angeordnet (Fig. 2). Man kann annehmen, dass ihre Längsrichtung in der Ober-

fläche liegt, denn eine andere Lage wäre nicht wohl vereinbar mit der Wirkung der Oberflächenspannung.

Da sich beim Wachstum des Tropfens hinsichtlich der Symmetrie nichts ändert, ist ferner zu schliessen, dass auch auf jeder concentrischen Kugelschale im Innern die Anordnung die gleiche sein muss.

Auf einem verticalen Durchschnitt durch die Symmetrieaxe werden also die Molecüle, dieselben etwa als kleine, der Oberfläche parallele Täfelchen gedacht, eine Stellung einnehmen, wie Fig. 3 zeigt.

Somit wird ein Lichtstrahl, welcher genau im Kernpunkt den Tropfen durchdringt, weil er die Molecüle senkrecht zur Tafel Ebene trifft, sich mit anderer, vielleicht grösserer Geschwindigkeit fortpflanzen, als einer, welcher in der Nähe des Randes eintritt und die Molecüle parallel zur Tafel Ebene durchsetzt. Der Tropfen wird sich demnach so verhalten, als wäre sein Lichtbrechungsvermögen in der Mitte geringer und der Anblick wird infolge dessen ungefähr derselbe sein, als wäre das Licht statt durch einen kugelförmigen Tropfen, durch einen linsenartigen, in der Mitte vertieften Körper (Fig. 4) hindurchgegangen.

Presst man den Tropfen zwischen Objectträger und Deckglas zusammen, so bleibt die Anordnung der Molecüle und mithin auch die Form des Kernpunktes ungeändert, derselbe erscheint nur im Verhältnis zur Ausdehnung des Tropfens *kleiner* als zuvor.

Schärfer tritt die Structur hervor bei *Beleuchtung mit punktförmiger Lichtquelle*, d. h. bei Einschaltung eines sehr engen Diaphragmas unter den Objecttisch des Mikroskopes, oder bei Anwendung von *Töpler's Schlierenapparat*.

IV. Dichroismus der Tropfen in erster Hauptlage.

Bei Betrachtung im polarisirten Lichte erscheinen die Tropfen *in vier abwechselnd weiss und gelb gefärbte Sektoren* eingeteilt, entsprechend dem bei den Krystallen mit parallelen Molecülen beobachteten Dichroismus.

Wäre die Stellung der Molecüle allenthalben dieselbe wie in einer horizontalen Durchschnittsebene und wäre hier die

Lage der Indicatrix symmetrisch zur Form, so müssten die Sektoren symmetrisch zu den Nicoldiagonalen liegen. *In Wirklichkeit erscheinen (bei dickeren Präparaten) die Sektoren verdreht* (Fig. 5), woraus zu schliessen ist, dass für die an der Oberfläche liegenden Molecüle die Richtung grösster elektrischer Leitfähigkeit (Resonanzfähigkeit) schief zu der Längsrichtung liegt, wie Fig. 6 andeutet. Dies steht in guter Uebereinstimmung zu der Thatsache, dass bei der Umwandlung der festen Modification in die flüssig krystallinische, wie oben p. 660 gezeigt, die Richtung grösster Leitungsfähigkeit dieselbe schiefe Lage gegen die Kanten beibehält, welche sie vor der Umwandlung hatte. Es liegt nahe anzunehmen, dass die Kantenrichtung der Molecüle auch nach der Umwandlung den früheren Krystallkanten parallel bleibt, sodass also notwendig die Indicatrix der Molecüle schief zu der Längsrichtung liegen muss.

Wären nun einfach derartig beschaffene Molecüle in concentrischen Kreisen um einen Punkt in einer Ebene gelagert, so müssten die gelben Sektoren die in Fig. 5 angedeutete Lage haben, gleichgültig ob der *Polarisator unter oder über dem Präparat* angeordnet wird. In Wirklichkeit verhält sich dies anders. Befindet sich der polarisirende Nicol unter dem Präparat in solcher Stellung, dass die kurze Diagonale, somit die Schwingungsrichtung des Lichtes, von links nach rechts verläuft, so liegen die gelben Sektoren links oben und rechts unten wie in der Figur. Setzt man aber den Nicol in gleicher Lage über das Präparat, so erhalten die gelben Sektoren die gerade entgegengesetzte Stellung, sie befinden sich nun links unten und rechts oben. Man muss, um sie in die frühere Lage zurückzuführen, den Nicol um 90° drehen.

Demjenigen, der gewohnt ist, mit gewöhnlichen festen Krystallen zu arbeiten, erscheint ein solcher Einfluss der Stellung des Polarisators vor oder hinter dem Präparat völlig paradox und unmöglich¹⁾ und in der That zeigt sich die Erscheinung weder bei den Krystallen der festen Modification

1) Da ich gewohnt war, bald mit unterem, bald mit oberem Nicol zu arbeiten, erhielt ich früher aus diesem Grunde immer sich widersprechende Resultate.

des Azoxyphenetols, noch bei den flüssigen Krystallen mit parallel gestellten Molecülen. Dass sie aber bei den Krystalltropfen auftreten muss, ergibt sich in einfacher Weise als Consequenz unserer Annahme bez. der Constitution der Krystalltropfen, da auf der Unterseite der Tropfen, wie aus Fig. 7 zu erkennen, welche eine Seitenansicht des Tropfens darstellt, die Lage der Molecüle für einen von oben herabsehenden Beobachter gerade die entgegengesetzte ist, wie die der Molecüle auf der Oberseite. Für die unteren verläuft die Richtung grösster elektrischer Leitfähigkeit (Resonanzfähigkeit) in den Sektoren links oben und rechts unten von links nach rechts, für die oberen von oben nach unten. Hat also der Polarisator die angegebene Stellung unter dem Präparat, so lässt die untere Molecülschicht nur gelbes Licht durch, die Sektoren erscheinen somit gelb.

Die entgegengesetzt liegenden Sektoren lassen in der unteren Molecülschicht weisses Licht durch. Wäre nun ausser dieser nur die oberste Molecülschicht vorhanden, in welcher die Richtung grösster Leitungsfähigkeit um 90° gegen die in der unteren verdreht ist, so würde das Licht nicht als weisses austreten können, sondern ebenfalls teilweise absorbiert werden, sodass auch diese Sektoren gelb erscheinen würden. Weil nun aber der Zwischenraum ebenfalls mit Molecülen ausgefüllt ist, deren Anordnung an die bekannte Glimmercombination von Reusch erinnert, durch welche *die Polarisationssebene des Lichtes gedreht wird*, so wird, falls die hierdurch bedingte Drehung der Polarisationssebene 90° beträgt, das weisse Licht ungehindert austreten können¹⁾, denn seine Schwingungsrichtung ist nunmehr um 90° gegen die Richtung grösster Leitfähigkeit verdreht. Beträgt die Drehung weniger als 90° , so werden die Sektoren, statt rein weiss, mehr oder weniger gelblich erscheinen, immerhin aber sich deutlich abheben gegen die erst betrachteten intensiv gelben Sektoren.

Befindet sich der Polarisator über dem Präparat, so ist nur die Richtung grösster Leitfähigkeit der obersten Molecül-

1) Die gelbe Farbe der anderen Sektoren kann natürlich durch die Drehung der Polarisationssebene nicht etwa in Weiss verwandelt werden, bleibt also gelb.

schicht maassgebend. Die unteren Molecülschichten kommen nur insofern in Betracht, als durch ihre Färbung das sonst reine Weiss der nunmehr links oben und rechts unten erscheinenden weissen Sektoren einen Stich ins Gelbliche erhält.

V. Erscheinungen zwischen gekreuzten Nicols.

Befinden sich Krystalltropfen in erster Hauptlage zwischen gekreuzten Nicols, und zwar so, dass die Schwingungsebene des unteren Nicols von links nach rechts, die des oberen von oben nach unten gerichtet ist, *so bedingen beide Nicols, dass die Sektoren links oben und rechts unten gelb, die anderen beiden weiss gefärbt sind*, falls die Dicke des Präparates genügend gross ist, um einen Einfluss der Auslöschung einzelner Farben durch Interferenz unmerklich zu machen. Ist dies nicht der Fall, so lagert sich aus bekannten Gründen über die weissen und gelben Sektoren eine *Interferenzfarbe*.

Wäre nur die mittelste Molecüllage vorhanden, in welcher unserer Annahme zufolge ähnlich wie bei Fig. 3 die Blättchen auf der Kante stehen, sodass ihre Auslöschungsrichtungen den Nicoldiagonalen parallel sind, so müsste ein *schwarzes Kreuz* auftreten, dessen Arme ebenfalls den Nicoldiagonalen parallel laufen (Fig. 8). Bei sehr dünnen Präparaten ist ein solches auch wirklich zu beobachten. Bei dickeren treten indes Complicationen ein.

Würde man nämlich noch ein Viertelundulationsglimmerblatt in den Gang der Lichtstrahlen einschalten, sodass seine Hauptschwingungsrichtungen gegen die Kreuzarme um 45° verdreht sind, so würde an Stelle des schwarzen Kreuzes ein helles treten, da durch das Viertelundulationsglimmerblatt das aus dem Präparat austretende Licht, ehe es den Analysator erreicht, in circularpolarisirtes verwandelt wird, welches der Analysator nicht auszulöschen vermag. In ähnlicher Weise wirken bei den Krystalltropfen die oberen Molecülschichten, deren Hauptschwingungsrichtungen in gleicher Weise wie die des Viertelundulationsglimmerblattes schief gegen die Nicoldiagonalen stehen, sodass, speciell für eine Farbe Circularpolarisation eintreten kann, also statt des schwarzen Kreuzes

ein Kreuz von dieser nicht durch den Analysator auszulöschenden Farbe sichtbar wird.

In der That beobachtet man häufig statt des schwarzen ein *rotes* oder *grünes Kreuz* (Fig. 9) oder ein solches, welches in der Mitte rot, an den Enden grün, oder hier ebenfalls rot, aber zwischen den Enden und der Mitte grün ist und dergl. Ersetzt man z. B. beim Auftreten eines roten Kreuzes das zur Beleuchtung benutzte weisse Licht durch rotes, so erscheint der ganze Tropfen gleichmässig rot, ein Kreuz ist nicht sichtbar; wird aber z. B. blaues oder grünes Licht benutzt, so erscheint ein schwarzes Kreuz, weil für diese Farben die Circularpolarisation nicht eintritt.

Fügt man noch ein dünnes Glimmerblättchen hinzu, so nehmen die nach rechts und links verlaufenden Kreuzarme eine andere Farbe an, als die nach oben und unten gerichteten. Man kann dies so deuten, dass im einen Falle die Drehungsrichtung des circularen Lichtes die entgegengesetzte ist, wie im anderen.

In den Sektoren zwischen den Kreuzarmen werden zwei entgegengesetzt circulare Strahlen entstehen, welche sich zu einer geradlinigen Schwingung vereinigen, deren Richtung gegen die der ursprünglichen Schwingung verdreht ist. In der That tritt an Stelle des roten oder anders gefärbten Kreuzes ein schwarzes Kreuz, *wenn man Polarisator oder Analysator mehr oder weniger dreht. Das Kreuz folgt scheinbar der Drehung mit halber Winkelgeschwindigkeit*, sodass es um 45° gegen die ursprüngliche Stellung schief steht, wenn die Nicols parallel geworden sind. In diesem Falle ist natürlich die Erscheinung (ähnlich wie bei dem Kreuz einaxiger Krystalle im convergenten Licht) so aufzufassen, dass das ursprüngliche Kreuz durch ein weisses ersetzt ist und das schrägliegende durch dunkle Interferenzfarben gebildet wird. Es ist deshalb auch im allgemeinen nicht schwarz, oft nur blassgrau oder farbig. Die Farbe kann aber in Schwarz übergehen, wenn die Schwingungsebene des Lichtes um 45° gedreht wird. Ist dies nicht der Fall, so erscheint das Kreuz in einer Zwischenstellung am intensivsten. Besonders häufig zu beobachten ist der Fall, dass der untere Nicol um 55° entgegen dem Uhrzeiger gedreht werden muss, um das dunkle Kreuz möglichst schwarz erscheinen zu lassen.

oder um 35° in der entgegengesetzten Richtung, um es möglichst blass zu machen. *Auch alle möglichen anderen Grade der Drehung kommen vor.*¹⁾

Völlig zutreffend ist die gegebene einfache Erklärung nicht, schon deswegen, weil dabei die Wirkung der untersten Molecüllage unberücksichtigt geblieben ist. Eine genaue Beschreibung der Erscheinungen wird überhaupt nur auf mathematischem Wege möglich sein, wenn man nach dem Vorgange Mallard's die Wirkung jeder einzelnen Schicht feststellt und daraus die Gesamtwirkung ableitet. Mallard²⁾ hat bekanntlich auf solchem Wege gefunden, dass durch ein System übereinander geschichteter Krystalllamellen ein linearpolarisirter Lichtstrahl im allgemeinen in zwei entgegengesetzt elliptische Strahlen zerlegt wird, deren Bahnellipsen um 90° gegeneinander verdreht sind und welche ausserdem eine Phasendifferenz besitzen. Durch deren Vereinigung kann wieder geradlinig polarisirtes Licht mit gedrehter Polarisationssebene entstehen.

Von der Thatsache, dass eine solche *Drehung der Polarisationssebene* eintritt, wurde schon oben (p. 667) zur Erklärung des Auftretens der weissen und gelben Sektoren bei Anwendung eines einzigen Nicols Gebrauch gemacht. Auch die Erscheinungen zwischen gekreuzten Nicols werden am besten verständlich, wenn man diese einfache, wenn auch nicht streng zutreffende Annahme zu Grunde legt.

Wie oben gezeigt wurde, besitzt diejenige Lichtschwingung, welche als gelbes Licht austritt, die kleinste Geschwindigkeit, wird also durch die kleine Axe der Fresnel'schen Schnittellipse dargestellt. Wäre nur die unterste Molecüllschicht im Tropfen vorhanden, so müsste in den Sektoren, wo die Hauptschwingungsrichtungen der Molecule den Nicoldiagonalen parallel sind, Auslöschung eintreten, dagegen an den Stellen, wo die Kreuzarme erscheinen sollten, würde eine helle Interferenzfarbe auftreten. Denkt man sich einen Gypskeil vorgeschoben, für welchen die grosse Axe der Fresnel'schen Ellipse von links

1) Statt den Nicol zu drehen, kann man auch einen Quarzkeil einschieben, doch compliciren sich dann die Erscheinungen infolge der Rotationsdispersion des Quarzes. Das Kreuz erhält farbige Säume.

2) Mallard, Bull. soc. min. 3. 1880; Revue scientifique 1887, 30 juillet, 6 août.

unten nach rechts oben verläuft, so müssten auf den nach links und rechts gerichteten Kreuzarmen *Subtractions-*, auf den beiden anderen *Additionsfarben* erscheinen. In Wirklichkeit beobachtet man genau das Gegenteil, in den ersten beiden Kreuzarmen *Additionsfarben*, in den nach oben und unten gerichteten *Subtractionsfarben*, wie es der Fall sein müsste, wenn nur die oberste Molecülschicht vorhanden wäre. Die Wirkung wird also verständlich, wenn man annimmt, wie es oben (p. 667) bei Erklärung des Dichroismus geschah, dass die Schwingungsrichtungen der die unterste Molecülschicht durchsetzenden Strahlen um etwa 90° gedreht werden.

Da sich die Lage der gelben und weissen Sektoren, je nach dem Vorwiegen der unteren, oberen oder mittleren Schicht, ändern kann, gilt gleiches natürlich auch für die Gebiete der *Additions-* und *Subtractionsfarben*. Bei dicken Tropfen, bei welchen die gelben Sektoren rechts und links, die weissen oben und unten liegen, zeigen sich *Additionsfarben* in den Quadranten links oben und rechts unten, *Subtractionsfarben* in den beiden anderen. Bei sehr dünnen Präparaten, welche links oben und rechts unten gelb sind, treten an denselben Stellen auch die *Subtractionsfarben* auf, sodass sie hier gerade die umgekehrte Lage haben, wie bei den beschriebenen dickeren Tropfen.

Der Umstand, dass in allen Fällen ein mehr oder minder dunkles Kreuz parallel den Nicoldiagonalen zu erkennen ist, weist jedenfalls darauf hin, dass die Symmetrie der Molecüle dem monosymmetrischen, nicht dem asymmetrischen System entspricht. Das rhombische System ist ausgeschlossen durch die schiefe Lage der Hauptschwingungsrichtungen gegen die Molecülkanten bei der obersten und untersten Molecülschicht und optisch einaxige Systeme sind schon deshalb ausgeschlossen, weil sich keine Lage der flüssigen Krystalle auffinden lässt, in welcher dieselben einfach brechend wären. Man kann somit mit aller Bestimmtheit sagen, dass die Symmetrie der Molecüle dem monosymmetrischen System entspricht, wenigstens wenn man, wie oben angenommen, voraussetzt, dass die längsten Kanten der Molecüle der Oberfläche parallel sein müssen.

VI. Krystalltropfen in der zweiten Hauptlage.

Unter der ersten Hauptlage der Tropfen wurde diejenige verstanden, bei welcher die Symmetrieaxe senkrecht zum Gesichtsfeld ist, somit in der Mitte des Tropfens zum Punkt verkürzt als „Symmetriepunkt“ erscheint. Die punktförmige Projection der Symmetrieaxe wird also bei dieser Lage als punktförmige Schliere sichtbar. Dreht man den Tropfen um 90° , sodass die Symmetrieaxe der Ebene des Gesichtsfeldes parallel wird, so befindet er sich in derjenigen Lage, welche ich als *zweite Hauptlage* bezeichnete.

Was das Aussehen der Tropfen in der zweiten Hauptstellung unter gewöhnlichen Umständen anbelangt, so erscheinen sie bei Betrachtung im natürlichen Lichte etwa wie eine auf die Kante gestellte, im Innern einer durchsichtigen Kugel von anderem Brechungsexponenten befindliche *Linse* (Fig. 10).

Dass dem so sein muss, kann man sich in ähnlicher Weise klar machen, wie das Auftreten der Kernpunkte in der ersten Stellung. *Die Molecüle sind hier nicht concentrisch um die Mitte angeordnet, sondern in parallelen Linien* (Fig. 7), wie man auch durch den Dichroismus und das Hell- und Dunkelwerden der Tropfen beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols experimentell nachweisen kann. Die Mitte des Tropfens löscht dabei ziemlich einheitlich aus. Am Rande ist die Lage der Indicatrix in den Molecülen und somit die Lage der Auslöschungsrichtungen eine andere. Hat die kurze Diagonale (Schwingungsrichtung) des unteren polarisirenden Nicols die Richtung von rechts nach links, so erscheinen die Tropfen in zweiter Hauptlage gelb, wenn die Symmetrieaxe von links oben nach rechts unten verläuft, d. h. wenn die Molecülreihen (die scheinbare Linsenkante) die Richtung von rechts oben nach links unten haben, seltener auch, wenn sie von oben nach unten gerichtet sind. Bei dieser Lage erscheinen auch die Umrisse sehr scharf und dunkel schattirt, während sie bei der dazu senkrechten Lage, in welcher die Tropfen weiss erscheinen, nur schwach hervortreten, sowie auch die Schattirung nur blass erscheint (entsprechend den Contouren der gelben und der weissen Sektoren bei den Tropfen in erster Hauptlage). Die Erklärung für diesen Unterschied der Schattirung giebt die

Differenz der Brechungsexponenten. Man kann also schliessen, dass auch bei der zweiten Hauptlage diejenigen Strahlen die kleinste Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, deren Schwingungsrichtung parallel der Richtung grösster elektrischer Leitfähigkeit (Resonanzfähigkeit) verläuft.

VII. Uebergangsformen und flachgedrückte Tropfen.

Merkwürdig ist, dass bei dicken Präparaten die Tropfen fast ausschliesslich in erster Hauptlage auftreten, bei dünnen in zweiter und dass Zwischenstellungen weit weniger vorkommen, als die beiden Hauptlagen.

Findet Uebergang aus der einen in die andere Hauptstellung statt, so verläuft er, wenn die Umstände es ermöglichen, sehr rasch, fast sprungweise.

Die Beobachtung der Uebergangsformen ist darum weniger leicht, als die der Tropfen in erster oder zweiter Hauptlage. Die Figg. 11—15 zeigen eine fortschreitende Serie der Uebergangsformen, welche beim Uebergang von der zweiten in die erste Hauptlage auftreten. Würde man diese Bilder geordnet, einschliesslich den dem Anfangs- und Endzustand entsprechenden, (Figg. 1 und 10) und sodann dieselbe Reihe in umgekehrter Folge in ein Stroboskop einsetzen, so erhielte man den Anblick eines um eine horizontale Axe rotirenden und deshalb für den Beobachter beständig aus der einen in die andere Hauptlage übergehenden Tropfens.

Vermutlich ist die Ursache der Vergänglichkeit der Uebergangsformen, dass die Tropfen in ihrer Lösung nicht ganz frei schweben, sondern durch Schwere oder Auftrieb etwas an die untere oder obere Glasfläche angedrückt werden, sodass die Form nicht genau kugelförmig bleibt. Die beiden Hauptstellungen wären dann aufzufassen als die Lagen, für welche die *Deformationsarbeit* ein Minimum ist.

Wird ein Tropfen in zweiter Hauptlage zu einer Scheibe zusammengedrückt (durch Andrücken des Deckglases gegen den Objectträger), oder bildet er sich in einem sehr dünnen Präparat aus, so convergiren die Moleculreihen gegen zwei Punkte (Fig. 21) — nennen wir sie „Pole“ — deren Verbindungslinie, die „Polare“ senkrecht steht zur Symmetrieaxe (Figg. 16 und 17).

Demgemäss ändert sich das Verhalten im polarisirten Lichte, wie die Figg. 18—20 zeigen, wobei wie früher angenommen ist, dass die untere Nicoldiagonale die Richtung von links nach rechts habe. Wird zu dem Polarisator ein gekreuzter Analysator zugefügt, so gestalten sich die Erscheinungen, wie man aus den Figg. 22—25 ersieht.

Die in den Figg. 26—30 dargestellten Formen, welche solche gepresste Tropfen beim Uebergang von der ersten in die zweite Hauptlage zeigen, lassen deutlich erkennen, dass man, wenn die optischen Eigenschaften in der ersten Hauptlage bekannt sind, ohne weiteres dieselben für die zweite Hauptlage angeben kann, z. B. die Verteilung der weissen und gelben Sektoren¹⁾, der tief schattirten und blassen Contouren, die Interferenzfarben und die Verteilung der Additions- und Subtraktionsfarben bei Einschaltung eines Gypskeiles.

Eine andere Serie von Uebergangsformen kann dadurch entstehen, dass durch Deformation des Tropfens in der ersten Hauptlage, etwa infolge von Adhäsion am Glase während der Bewegung, der *Symmetriepunkt zu einem Strich ausgezogen wird* (Figg. 31—36). Im polarisirten Lichte scheint sich in solchem Falle derselbe gewissermaassen in zwei Punkte zu spalten, die sich mit gleicher oder verschiedener Geschwindigkeit voneinander entfernen. (Figg. 34 und 35.) Zwischen gekreuzten Nicols scheint dabei jeder Punkt die Hälfte des schwarzen oder farbigen Kreuzes mit sich fortzunehmen und sind die Punkte an diametral entgegengesetzten Stellen des Umfanges angelangt (vgl. Fig. 35), so bilden die ehemaligen Kreuzarme die hyperbelartigen Büschel, welche in Fig. 25 dargestellt sind.

Da in diesem Falle die Ebene, in welcher die convergirenden Molecülreihen liegen, senkrecht steht zu derjenigen, in welcher sie im erstbetrachteten Falle liegen, ist hieraus zu schliessen, dass die „Pole“ Punkte sind, gegen welche die Molecüle von allen Seiten her convergiren, sodass von oben betrachtet die Molecularanordnung eine radiale wäre.

Denkt man sich einen solchen Tropfen so gestellt, dass die Axe senkrecht steht und so flach gepresst, dass im wesentlichen

1) Man vergleiche z. B. die Figg. 9, 30, 28 und 25, welche in dieser Reihenfolge eine Serie bilden.

nur die mittlere Molecülschicht zur Wirkung kommt, so werden, gleiche Stellung des Polarisators wie oben angenommen, die gelben Sektoren oben und unten, die weissen rechts und links erscheinen müssen, wie thatsächlich in vereinzelt Fällen beobachtet wurde.

Derart beschaffene Tropfen werden beim Uebergang in den Zustand, bei welchem die Pole am Rande liegen, welcher Uebergang wie im vorigen Falle durch Spaltung des centralen Punktes hervorgebracht gedacht werden kann, farblos erscheinen, wenn die Polaxe senkrecht steht zur Schwingungsrichtung des Lichtes und gelb, wenn sie dazu parallel läuft, also gerade umgekehrt wie die normalen Tropfen in zweiter Hauptlage. Da die Beobachtung nur in vereinzelt Fällen gemacht wurde und zwar bei Anwesenheit von Zucker, wobei die weiter unten zu besprechenden Complicationen eintreten, kann das Auftreten solcher Structuren bis jetzt nicht als sichergestellt gelten.

VIII. Magnetisches Verhalten der Krystalltropfen.

Die Doppelbrechung der Krystalltropfen ist den Grundsätzen der elektromagnetischen Lichttheorie gemäss ein Beweis dafür, dass die Tropfen d. h. deren Molecüle auch anisotrop sind bezüglich der Dielektricitätsconstante. Versuche dies direct nachzuweisen durch Einbringen der Tropfen in ein constantes elektrisches Feld hatten keinen Erfolg¹⁾, da dann continuirliche Rotationen eintraten, in gleicher Weise und aus gleichen Ursachen, wie ich dies früher bei anderen Präparaten dargelegt habe.²⁾

Das Auftreten des Dichroismus lässt auf Anisotropie bezüglich der elektrischen Leitungsfähigkeit schliessen, welche ebenfalls nicht direct nachgewiesen werden konnte.³⁾

1) Vgl. auch O. Lehmann, *Molecularphysik* 2. p. 221. 1889.

2) O. Lehmann, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 14. p. 305. 1894.

3) Vielleicht können zu deren Bestimmung die angedeuteten Rotationen Verwendung finden. (Vgl. auch L. Graetz, *Ann. d. Phys.* 1. p. 530. 1900.) Nach M. Planck, *Ann. d. Phys.* 1. p. 69. 1900, beweist die Absorption des Lichtes zunächst nur das Vorhandensein von Resonatoren für die Lichtschwingungen. Ob lediglich diffuse Reflexion der Strahlen oder Umsetzung in Stromwärme stattfindet, müsste noch näher nachgewiesen werden.

Sehr gut liess sich dagegen die *magnetische Anisotropie* in einem Magnetfelde von ca. 3000—8000 Kraftlinien pro Quadratcentimeter nachweisen. Sobald das Feld erregt wurde, zeigten die *Molecüle ein Bestreben, sich den magnetischen Kraftlinien parallel zu stellen*, natürlich, da die moleculare Richtkraft entgegenwirkt, in um so höherem Maasse, je grösser die magnetische Kraft war (Figg. 36—40).

Dass freischwebende Krystalle oder aus solchen geschliffene Kugeln sich im Magnetfelde der Richtung der magnetischen Kraft entsprechend einstellen, ist schon oftmals beobachtet worden.

Hier liegt zum *ersten Male* eine Beobachtung vor, dass auch ohne Bewegung des Körpers im ganzen und ohne Aenderung seiner Form eine *Drehung der Molecüle* möglich ist, ähnlich wie man sie zur Erklärung der magnetischen Influenzwirkung im Eisen schon seit langer Zeit angenommen hat.

Ausser dieser Drehung der Molecüle macht sich allerdings gleichzeitig auch eine Tendenz des Tropfens geltend, *sich als Ganzes so zu drehen, dass die Symmetrieaxe horizontal steht*. Diese Stellung hatten wir als zweite Hauptlage bezeichnet. Man kann also kurz sagen: *Die Tropfen zeigen im Magnetfeld ein Bestreben, die zweite Hauptlage anzunehmen und zwar so, dass die Symmetrieaxe äquatorial steht*.

Bei den *gepressten Tropfen* in zweiter Hauptlage suchen sich ebenfalls die Molecüle möglichst den Kraftlinien parallel zu richten (d. h. so, dass ihre Auslöschungen parallel und senkrecht zu den Kraftlinien gerichtet sind) und die Pole am Rande begeben sich in solche Lage, dass die *Polaxe axial*, d. h. gleichfalls den Kraftlinien parallel wird (Figg. 41—43).

IX. Rotation und Drillung der Tropfen.

Eine eigentümliche Erscheinung, welche sich vorwiegend bei den Tropfen in zweiter Hauptstellung zeigt, ist deren *beständige Rotation entgegen der Richtung des Uhrzeigers*, wenn das Präparat von unten erwärmt wird, sodass sie sich in einem aufsteigenden Flüssigkeitsstrome befinden.

Die linsenartige Schliere, welche sich im Innern der Tropfen in zweiter Hauptlage zeigt, wird infolge dieser Rotation zu einer *S-förmigen Figur* verzerrt, wie die Figg. 44

bis 50, welche verschiedene Stadien der Verzerrung andeuten, erkennen lassen.

Selbstverständlich zeigt sich im polarisirten Lichte eine der Verdrehung (Fig. 50) entsprechende Aenderung der Verteilung der weissen und gelben Felder und zwischen gekreuzten Nicols eine Aenderung der dunkeln oder farbigen Streifen.

Man kann sich die Verzerrung dadurch hervorgerufen denken, dass der Antrieb zur Rotation am Umfange erfolgt und das Innere des Tropfens, sei es infolge von Trägheit, sei es wegen Adhäsion am Glase, nicht mit gleicher Schnelligkeit folgen kann.

In der That wird bei steigender Rotationsgeschwindigkeit die S-förmige Schliere schliesslich, wie Fig. 46 zeigt, zu einer Spirale ausgedehnt, welche so viele Windungen erhalten kann, dass der Tropfen scheinbar eine feine Schraffirung in concentrischen Kreisen zeigt. Diese Schraffirung kann plötzlich verschwinden, um dann sofort wieder von neuem zu entstehen.

Anscheinend schwer zu vereinigen mit unserer Deutung ist, dass die Spitzen des S oder der Spiralen bei der Rotation wie die Spitzen eines Flugrades rückwärts laufen.

Da der Tropfen eine leicht bewegliche flüssige Masse, kein breiartiger starrer Körper ist, kann man sich vielleicht vorstellen, dass die Kraft die Moleculé an der Oberfläche, weil ihre Schwerpunkte gewissermaassen festgehalten werden, in Rotation versetzt, sodass diese auf der Innenseite, wo die Richtung der Bewegung die umgekehrte ist wie aussen, ähnlich wie zwischen Tropfen und Lösung gelagerte Frictionsräder das Innere des Tropfens in entgegengerichtete Drehung zu versetzen streben.

Tropfen in der ersten Hauptlage rotiren im allgemeinen nicht — oder wenn es stattfindet (namentlich wenn Deformationen am Rande eintreten) — ebenso wie die in zweiter Hauptlage entgegen der Richtung der Bewegung des Uhrzeigers. Die Verdrehung der Structur im Innern findet aber im Sinne der Uhrzeigerbewegung statt (Fig. 51), wie man leicht an der in Fig. 52 wiedergegebenen Verdrehung des zwischen gekreuzten Nicols auftretenden schwarzen oder farbigen Kreuzes erkennen kann.

Tropfen in zweiter Hauptlage, welche Pole am Rande besitzen, werden durch die Rotation so verzerrt, dass sich die

Pole zu Streifen ausdehnen, welche scheinbar *schräge Einschnitte am Rande des Tropfens* bilden (Figg. 48 und 49).

Die Erklärung für das Auftreten der Drehungen sowie dafür, dass die Drehungsgeschwindigkeit mit der Temperaturdifferenz zwischen Objectträger und Deckglas zunimmt, wie die Beobachtungen lehren, giebt die Annahme, dass die Tropfen auch *anisotrop sind bezüglich der äusseren Reibung*, und zwar so, wie es der Fall sein muss, wenn die Molecüle die Form haben, die von vornherein angenommen wurde. Dann nämlich verhalten sich die schrägen Endflächen der Molecüle gegenüber den durch die Temperaturdifferenz zwischen Objectträger und Deckglas bedingten aufsteigenden Flüssigkeitsströmen¹⁾ wie Turbinenschaufeln, und man kann sich leicht an einem mit solchen ausgestatteten Kugelmodell klar machen, dass die Rotation im einen oder im entgegengesetzten Sinne erfolgen muss, je nachdem die Tropfen die erste oder zweite Hauptlage haben. Durch Anblasen von Luft oder Aufspritzen von Wasserstrahlen kann dies auch leicht experimentell demonstriert werden.²⁾

Dass die Rotationsrichtung z. B. für die zweite Hauptlage stets der des Uhrzeigers entgegengesetzt ist, weist darauf hin, dass die Endflächen der Molecüle immer nur eine der beiden möglichen Spiralen um die Symmetrieaxe bilden, dass die Molecüle somit *hemimorph* sein, d. h. der sphenoidischen Klasse des monosymmetrischen Systems angehören müssen.

X. Aggregate von zwei und mehr Tropfen.

Was geschieht nun, wenn sich zwei Tropfen etwa in der ersten Hauptlage soweit nähern, dass sie in Berührung kommen und infolge der Wirkung der Oberflächenspannung in einen Tropfen zusammenfliessen?

Der Versuch zeigt, dass ähnlich wie beim Zusammenfliessen eines roten und grünen Oeltropfens, wobei im resul-

1) Vielleicht kommen auch Contactbewegungen (Ausbreitungserscheinungen infolge Aenderung der Oberflächenspannung) in Betracht.

2) Dass die Rotationsgeschwindigkeiten in beiden Lagen sehr verschiedene sind, kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass für die eine Richtung der Flüssigkeitsströme die Schaufeln nachgiebig sind und demgemäss nicht mit voller Kraft in Bewegung gesetzt werden.

tirenden Tropfen die rote und grüne Oelmasse durch eine ebene Grenzfläche voneinander geschieden erscheinen, so auch hier *beim Zusammenfliessen ein einziger, genau kugelförmiger Tropfen entsteht, in dessen beiden Hälften die früheren Structuren der beiden Teile im wesentlichen erhalten geblieben sind.*

Am häufigsten ist der Fall, dass die Molecülanordnung einem *Lemniscatensystem* entspricht, welches die beiden Kernpunkte umschlingt (Fig. 53) und dessen Centrum als neuer dunkler Punkt erscheint, unterschieden von den beiden ersten dadurch, dass sein Hof nicht rund, sondern *viereckig*, unter Umständen mehr oder minder *kreuzförmig* verzerrt ist (Fig. 54). Wir wollen ihn „*Convergenzpunkt*“ nennen. Das Verhalten solcher Tropfen mit zwei runden Kernpunkten und einem viereckigen Convergenzpunkt zwischen gekreuzten Nicols zeigen die Figg. 55 und 56.

Bei einer zweiten häufig auftretenden Verbindungsweise haben die Molecüle an der Grenze parallele Richtung. Die Enden der Grenzlinie erscheinen dann ähnlich wie die Enden der Polaxe bei rasch rotirenden Tropfen in zweiter Hauptstellung scheinbar als *Einschnitte im Rande des Tropfens*, ihre Richtung ist aber, der entgegengesetzten Rotationsrichtung der Tropfen entsprechend, die *entgegengesetzte* (Fig. 54—60).

Ein dritter Fall ist der, dass sich der zweite Tropfen *concentrisch* in den ersten einlagert (Fig. 61). Man sieht dann den Kernpunkt des ersten Tropfens umgeben von einer ringförmigen Schliere, welche dem Convergenzpunkt im ersten Falle entspricht. Der andere Kernpunkt ist verschwunden.

In keinem Falle ist die Structur dieser combinirten Tropfen eine sehr haltbare. Nach und nach vergrößert sich die anfänglich etwas grössere Hälfte auf Kosten der kleineren bis zu deren gänzlichem Verschwinden, worauf der Tropfen von einheitlicher Structur erscheint. Gleiches gilt auch von allen nachstehend beschriebenen Aggregaten, auch den complicirteren.

Die Figg. 62 — 76 zeigen Vereinigungen von 3, 4 und 6 Tropfen, speciell die Figg. 66—68 das *magnetische Verhalten* eines solchen zusammengesetzten Tropfens.

Als allgemeine Regel ergibt sich für die manchmal aus einer grossen Zahl von Tropfen in erster Hauptlage gebildeten Complexe, dass *die Zahl der Convergenzpunkte stets um eins kleiner*

ist als die der Kernpunkte. Es kann also ein Tropfen z. B. 20 runde Kerne aufweisen, die Zahl der viereckigen beträgt dann 19.

Aehnlich gestaltet sich die Vereinigung der Tropfen in zweiter Hauptlage. Die Figg. 77—87 zeigen beispielsweise eine Combination von zwei, die Figg. 88—90 eine solche von vier Tropfen.

Auch die Structuren, welche sich herstellen beim Zusammenfliessen mehrerer Tropfen in erster und zweiter Hauptlage, wie deren in den Figg. 91—106 mannigfache wiedergegeben sind, lassen sich unschwer voraussagen. Man ist sogar im stande, falls man sich die Polarisationserscheinungen einfacherer Gebilde gut eingeprägt hat, hiernach aus den Polarisationserscheinungen grösserer zusammenhängender Massen die Form, Grösse und Beschaffenheit der Teile zu erkennen, durch deren Vereinigung sie entstanden sind.¹⁾

Ein *Magnetfeld* wirkt natürlich auch auf eine grössere zusammengesetzte Masse derart ein, dass sich die Molecüle vorwiegend den Kraftlinien parallel richten, somit die Hauptmasse zwischen gekreuzten Nicols einheitliche Auslöschung zeigt und nur die Kern- und Convergenzpunkte, sowie die Pole oder scheinbaren Einschnitte am Rande *durch schmale, abwechselnd helle und dunkle Streifen verbunden* erscheinen.

XI. Deformation und Zerteilen von Krystalltropfen.

Ebenso wie ein Krystalltropfen durch Vereinigung von zwei Tropfen entstehen kann, kann er auch umgekehrt in zwei Tropfen zerteilt werden.²⁾ Es kann sich z. B. eine grössere Luftblase durch ihn hindurchbewegen und zunächst eine Verzerrung und Dehnung bewirken, wobei die Luftblase selbst

1) Ich habe mehr als 1000 Photographien solcher Complexe, sowie auch einfacher Tropfen nach der Natur hergestellt, deren Wiedergabe hier des beschränkten Raumes wegen natürlich nicht möglich ist. Einige davon wurden bei Vorträgen in Karlsruhe und Berlin projicirt. Vgl. O. Lehmann, Verhandl. d. Karlsruher naturw. Vereins 13. 1900; Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch., Sitz. v. 16. März 1900; Karlsruher Zeitung Nr. 48, 17. Febr., Nr. 52, 21. Febr. 1900.

2) Vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. 45. p. 401. 1890.

— ein Zeichen des geringen Widerstandes, den ihr der Krystalltropfen entgegensetzt — ihre kugelförmige Gestalt behält und schliesslich kann der Zusammenhang der beiden Hälften, welche zuletzt nur noch durch einen dünnen Faden verbunden sind, sich völlig lösen, worauf dann sofort jede Hälfte sich zu einem genau kugelförmigen Tropfen von normaler Structur contrahirt.

Die Aenderung der inneren Structur bei der Deformation kann leicht vorhergesagt werden, wenn man berücksichtigt, dass, wie die Beobachtungen lehren, die Molecüle an der Oberfläche stets derselben parallel bleiben und die übrigen sich nach den an der Oberfläche befindlichen richten.

Werden die Enden eines U-förmig verzerrten oder auf irgend eine Weise an einer Stelle künstlich eingeschnittenen Tropfens zum Zusammenfliessen gebracht, so kann ein ringförmiger Tropfen oder ein solcher mit einem langgestreckten Kernpunkt entstehen. (Figg. 107—109.)

Was diese Streckung der Kernpunkte anbelangt, deren schon oben p. 674 gedacht wurde, so zeigt sie sich besonders auffällig bei sehr dicken Tropfen. Man kann hier deutlich erkennen, dass der Kernpunkt nichts anderes ist als die punktförmig verkürzt gesehene Symmetrieaxe. Haften die beiden Enden am Glase an und verschiebt man Deckglas und Objectträger etwas gegeneinander, so nimmt die Symmetrieaxe schiefe Lage an, sie erscheint als gerader oder krummer Strich und bei fortgesetztem Hin- und Herschieben des Deckglases scheint sie sich in ihrem Hofe wie ein Wurm, welcher aus einer trichterartigen Vertiefung hervorragt, hin und her zu bewegen. Bei sehr starker Verschiebung verlängern sich in gleicher Weise der Trichter und die scheinbar frei in ihm liegende wurmförmige Axe.

Bei ausgedehnten zusammengesetzten Massen von grösserer Dicke recken sich alle Kern- und Convergenzpunkte, sowie die scheinbaren Einschnitte vom Tropfenrande, schon infolge der thermischen Strömungen etc. zu Strichen aus. Sehr häufig kommt der Fall vor, dass ein Convergenzpunkt sich halbkreisförmig um den nächsten Kernpunkt herumzieht. Die Figg. 110—125 zeigen zum Teil schematisch complicirtere Fälle der Streckung von Kernpunkten bei einfachen und zusammengesetzten Tropfen. Nicht selten laufen die Schlieren

ringförmig in sich zurück; häufig auch dehnen sie sich zu relativ ungeheuer langen Streifen aus, welche das ganze Gesichtsfeld durchziehen und in mannigfaltigster Weise gebogen und gewunden sind. Es tritt dies z. B. dann ein, wenn eine Luftblase, an deren Umfang sich ein Kernpunkt festgesetzt hat, durch die Masse hindurchwandert. Gewöhnlich nimmt eine solche Luftblase eine grössere Anzahl von Kernpunkten mit sich und man erhält deshalb ein ganzes Bündel paralleler Schlieren. An ein solches Band können sich andere anlegen, welche an einer Stelle wieder umbiegen und eine andere Richtung einschlagen etc., wie Fig. 126 schematisch zeigt.

XII. Grenzlinien und wellenförmige Deformation derselben beim Erhitzen.

Bei dünneren Präparaten bringt starke Erhitzung eine eigenartige *wellenförmige Fältelung an den Rändern* hervor (Fig. 127). Gleichzeitig treten die *Grenzlinien* der Teile zusammengesetzter Tropfen, welche sonst unsichtbar sind, insbesondere bei Beleuchtung mit punktförmiger Lichtquelle, *sei es als helle, sei es als dunkle Linien* sehr scharf hervor, sodass sich auch in den complicirtesten Fällen die Structur der Maasse leicht übersehen lässt (Figg. 128—135). Ursache ist jedenfalls das Rotationsbestreben der einzelnen Teile, welches zu einer Verlängerung der Grenzlinien und zur Aufrichtung der Molecüle längs denselben führt.

XIII. Künstliche Färbung und Verminderung der Doppelbrechung flüssiger Krystalle.

Feste Krystalle können bekanntlich Mischungen mit isomorphen bilden, sie können aber auch in mehr oder minder beträchtlichem Maasse nicht isomorphe Substanzen, vielleicht sogar überhaupt nicht krystallisirbare, z. B. Harze, ölige Flüssigkeiten oder Gase, in sich aufnehmen.

Besonders leicht lässt sich die Beimischung erkennen, wenn die zugemischte Substanz intensiv gefärbt ist. Eine grössere Zahl solcher Versuche habe ich früher unter dem Titel „künstliche Färbung der Krystalle“ beschrieben.

Versuche, auch bei flüssigen Krystallen eine künstliche Färbung zu erzielen, waren von geringem Erfolge begleitet. Das Aufnahmevermögen der Krystalltropfen für fremde Stoffe scheint sehr gering zu sein. Immerhin glaube ich in einzelnen Fällen, insbesondere bei Zumischung von p-Azoanisol, Schwefel und Santonin, eine deutliche Färbung beobachtet zu haben. Im ersten Falle wurde der Dichroismus verstärkt, in den beiden anderen Fällen schien sich eine neue rote Verbindung zu bilden, welche farblos-roten Dichroismus erzeugte. Leider gelang die Beobachtung nur einmal und vielleicht war dabei Täuschung im Spiele. Sind die Beobachtungen zutreffend, so würde daraus folgen, dass sich *die Wirkung der molecularen Richtkraft auch auf fremde Molecüle erstrecken kann*, wie sich dies für feste Krystalle aus der dichroitischen künstlichen Färbung, sowie der Bildung von Schichtkrystallen, deren Bestandteile regelmässig gegeneinander orientirt sind, schliessen lässt.

Umgekehrt vermögen fremde eingelagerte Stoffe die Herstellung der regelmässigen Structur der Krystalltropfen zu beeinträchtigen. Besonders deutlich wird dies, wenn man die Präparate längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt und zwar so stark, dass sich Gasblasen bilden. Es scheint dann ein Polymerisations- oder Zersetzungsprodukt zu entstehen, welches von den Krystalltropfen, wenigstens in beschränktem Maasse, aufgenommen wird. Bei gleicher Dicke zeigen sich zwischen gekreuzten Nicols *Interferenzfarben niedrigerer Ordnung als bei reinen Präparaten*, die Doppelbrechung ist somit vermindert. Man kann geradezu diese Verminderung der Doppelbrechung zur Herstellung brillante Polarisationsfarben zeigender *Demonstrationspräparate* benutzen.

Auch der Dichroismus, sowie das Auftreten von Schlieren in gewöhnlichem Lichte, die Erscheinungen beim Zusammenfliessen der Tropfen etc. lassen sich bei derart verunreinigten Krystalltropfen viel leichter und bequemer beobachten, als bei reinen Präparaten, da die störende Neigung zu rotiren bei diesen Tropfen ebenfalls in geringerem Maasse ausgebildet ist und damit auch die Bildung wellenförmiger und gefälteter Structuren (Grenzlinien) entfällt, welche bei reinen Präparaten die Beobachtung erheblich beeinträchtigt.

Bei sehr beträchtlicher Verunreinigung werden die Schlieren

undeutlich, z. B. werden bei den Tropfen in zweiter Hauptlage, welche Pole zeigen (Fig. 49), die letzteren kaum mehr erkennbar und in dieser Hinsicht wird die Erscheinung sehr störend bei Demonstrationen mittels des elektrischen Projectionsmikroskopes, wobei sich infolge der Hitze und vermutlich auch der photochemischen Wirkung des elektrischen Lichtes die Präparate rasch ändern.

XIV. Umkehrung der Structur und der Rotationsrichtung durch Beimischungen.

Sehr merkwürdig war, wie schon oben angedeutet, der Einfluss der Beimischung von Zucker, sei es, dass die Krystalltropfen in reinem, geschmolzenem Zucker suspendirt waren oder dass den aus der Lösung in Mineralöl sich ausscheidenden Tropfen etwas Zucker beigemischt wurde. Die Wirkung war die, dass alle die Erscheinungen, welche auf eine Einseitigkeit (*Hemimorphie*) der Molecüle hinweisen, sich umkehrten.

Noch auffälliger als Zucker wirkte ein geringer Zusatz von *Cholesterylbenzoat*. Bei der oben angenommenen Stellung des Polarisators (Schwingungsebene von links nach rechts gerichtet) liegen bei den aus Colophonium oder Oel sich ausscheidenden Tropfen die *gelben Sektoren* (Figg. 5—35) links oben und rechts unten, bei den mit Zucker oder Cholesterylbenzoat versetzten links unten und rechts oben. Die Sektoren, welche *Subtractionsfarben* bei Zufügung eines Gypskeiles zeigen, liegen im ersten Falle oben und unten, im zweiten rechts und links.

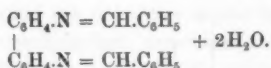
Bei dünnen Präparaten liegen im ersten Falle die *Subtractionsfarben* links oben und rechts unten, im zweiten rechts oben und links unten. Die *Rotationsrichtung* der Tropfen ist im ersten Falle der Uhrzeigerbewegung entgegengesetzt, im zweiten derselben gleichgerichtet. Die *Verdrehung der inneren Structur* bei Tropfen in erster Hauptlage entspricht, wie aus der Verdrehung des schwarzen Kreuzes hervorgeht im ersten Falle so, wie die Figg. 51 und 52 zeigen, einer Drehung im Sinné des Uhrzeigers im zweiten Falle ist die Richtung der Spiralen gerade umgekehrt. Gleiches gilt für die *S-förmigen Schlieren* und *Spiralen* der Tropfen in zweiter Hauptlage, welche die Figg. 45 und 46 zeigen, und für die Verdrehung der Grenzlinien zusammengesetzter Tropfen (Fig. 128). Selbstver-

ständig sind auch die sämtlichen Erscheinungen des Dichroismus, der Bildung dunkel und blass hervortretender Contouren infolge der Verschiedenheit der beiden Brechungsexponenten und die Lage der Additions- und Subtractionsfarben für Tropfen in zweiter Hauptlage im zweiten Falle entgegengesetzt denen im ersten Falle, ebenso wie für die Tropfen in erster Hauptlage.

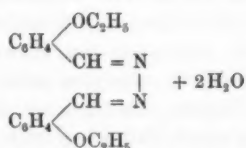
Besonders auffallend gestaltet sich die Umkehrung der Rotationserscheinungen bei Zusatz einer geringen Menge Cholesterylbenzoat zu dem Präparate von einer Seite her. Bringt man das Präparat so unter das Mikroskop, dass die Grenze zwischen der reinen und der verunreinigten Substanz mitten durch das Gesichtsfeld geht, *so rotiren sämtliche Tropfen auf der ersten Seite entgegen dem Uhrzeiger, alle auf der zweiten Seite im Sinne des Uhrzeigers.*

Eine ähnliche Umkehrung der Eigenschaften durch Zusatz von Zucker wurde auch constatirt bei *p*-Azoxyanisol und bei Aethylmethyloxyanisol, welche sich im flüssig krystallinischen Zustande ebenso verhielten wie Azoxyphenetol.

Gerade umgekehrt liegen die gelben Sektoren bei drei neuerdings von Prof. Gattermann entdeckten Substanzen, nämlich:

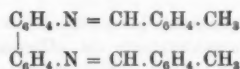


Zu bezeichnen als: *Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Benzidin* (krystallinisch flüssig zwischen 234 und 260°).



genannt: *Axin des para-Oxäthylbenzaldehyds* (krystallinisch flüssig zwischen 172 und 196°).

und bei:



dem *Condensationsproduct aus p-Tolylaldehyd und Benzidin* (krystallinisch flüssig über 231°).

Sie erscheinen bei der Ausscheidung der Krystalltropfen aus Oel oder Colophonium rechts oben und links unten, bei Zufügung von Zucker oder Cholesterylbenzoat links oben und rechts unten. Indes wurden mit diesen Substanzen bisher nur einige wenige Versuche gemacht, sodass die Resultate noch nicht als völlig sicher hingestellt werden können.

XV. Misch- und Schichtkrystalle krystallinischer Flüssigkeiten.

Auf die Möglichkeit der Bildung isomorpher Mischungen zwischen Krystalltropfen verschiedener Substanzen habe ich bereits früher hingewiesen.¹⁾ Die eben erwähnten neuen Gattermann'schen Präparate ermöglichten die darauf bezüglichen Untersuchungen weiterzuführen. Als besonders bemerkenswertes Ergebnis sei erwähnt, dass beschränkt mischbare Krystalltropfen Schichtkrystalle, also „*geschichtete Krystalltropfen*“ bilden können, bei welchen z. B. ein einfacher Tropfen der einen Substanz (oder Mischung) überzogen ist mit einer regelmässigen orientirt aufgelagerten Haut der zweiten Substanz (oder Mischung), *welche eventuell aus einem Aggregat mehrerer Tropfen bestehen kann.*

Sowohl bei den Mischungen dieser neuen Substanzen, wie auch bei den zuerst betrachteten von Azoxyphenetol mit Cholesterylbenzoat zeigte sich auch die bei Bildung fester Mischkrystalle schwer mischbarer Substanzen häufig beobachtete Erscheinung, dass *die Dimensionen der Individuen um so kleiner werden, je mehr von der fremden Substanz beigemischt wird.*

Bei steigendem Zusatz von Cholesterylbenzoat zu Azoxyphenetol werden die einfachen Krystalltröpfchen schliesslich so klein, dass sie nur noch bei Anwendung starker Vergrösserungen deutlich zu erkennen sind. Naturgemäss wird auch in gleichem Maasse die Structur der durch Zusammenfliessen dieser einfachen Tröpfchen sich bildenden Complexe feiner, die *Grenzlinien* zwischen den einzelnen Teilen treten immer deutlicher hervor²⁾ und diese selbst nehmen immer

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. p. 525. 1890.

2) Sie erscheinen gewissermaassen als abgerundete vorspringende Leisten, entsprechend dem gerundeten Wulst, welcher den Rand einfacher Tropfen in erster Hauptlage bildet. In der Mitte erkennt man eine *sehr feine schwarze Linie*, die eigentliche Grenzlinie.

mehr langgestreckte Form an, sodass *grob oder fein schraffierte Gebilde* entstehen, in welchen die Kernpunkte nahezu oder ganz verschwinden, wie die Figg. 136—139 zeigen.

XVI. Schraffierte Tropfen, Beugungsfarben, Zwillinge und bandförmige doppelbrechende Streifen.

Die eben besprochene Erscheinung ist vermutlich ihrem Wesen nach identisch mit der Verminderung der Krystalldimensionen fester Körper bei Zumischung gewisser fremder Stoffe zur Mutterlauge, sowie der als Trichitenbildung (Aufblätterung) bezeichneten, durch die gleiche Ursache hervorgerufenen¹⁾ Störung des Krystallwachstumes.

Die Schraffirung kann sich über grosse Flächen hin äusserst gleichmässig und ungestört, wie mit dem Lineal gezogen, ausdehnen, öfters aber finden sich Punkte, in welchen drei um 120° gegeneinander geneigte Schraffirungsrichtungen zusammentreffen (Fig. 140), was darauf hinweist, dass dieser Winkel der Schräge der Endflächen der Molecüle entspricht. Die Bildungen können wohl als *Zwillings- oder Trillingsbildungen flüssiger Krystalle* bezeichnet werden.

In gewissen Fällen ist die Schraffirung so ungemein fein, dass sie sich selbst mit den stärksten mikroskopischen Vergrösserungen kaum erkennen lässt und ihre Anwesenheit in auffälliger Weise nur kundgibt durch das Auftreten schöner Farben, welche ganz ebenso entstehen, wie diejenigen, welche ein Beugungsgitter zeigt.²⁾

Zwischen gekreuzten Nicols erscheinen die fein schraffirten Massen in *einheitlicher Interferenzfarbe*. Auch bei Zufügung eines Gypskeiles erscheinen grössere Flächen, in welchen die Schraffirung gleichförmig geradlinig verläuft, in gleichmässiger Farbe, z. B. Additionsfarbe, während andert, in welchen die Schraffirung die dazu senkrechte Richtung besitzt, entsprechend

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 51. p. 47. 1894.

2) Jede Lamelle verhält sich wie ein langgezogener Krystalltropfen. Wollte man trotz aller geltend gemachten Gegengründe diese als breitartige Massen betrachten, so würde folgen, dass die Dimensionen der hypothetischen, den Brei zusammensetzenden festen Kryställchen nicht viel verschieden sein können von denjenigen der Molecüle. Auch hierdurch erscheint jene Annahme (p. 650) widerlegt.

Subtractionsfarben aufweisen. Zwischen den einzelnen Linien der Schraffirung tritt *kein Farbenwechsel* auf, wie man nach der Lage der Molecüle (Fig. 141) erwarten könnte, es liegen also in den sich berührenden Lamellen die Molecüle nahezu parallel.

Erst bei fortgesetzter Abkühlung, wenn sich die Zusammensetzung der Mischkrystalle allmählich derart ändert, dass das Azoxyphenetol vorherrschend wird, *verbreitern sich die Lamellen und der Farbenwechsel wird deutlich sichtbar*.

An isolirten Tropfen, welche concentrische Schraffirung zeigen, kann man dabei gleichzeitig constatiren, dass die Lage der Additions- und Subtractionsfarben bei den feinschraffirten, in gleichmässiger Farbe erscheinenden Tropfen gerade die umgekehrte ist, wie bei Tropfen ohne Schraffirung, d. h. solchen, welche fast aus reinem Azoxyphenetol bestehen. Bei der mit der Abkühlung fortschreitenden Verbreiterung der Lamellen kann man deutlich erkennen, dass die Linien, welche die Schraffirung bilden, die „Grenzlinien“ zwischen den einzelnen Individuen sind und dass diese zwischen gekreuzten Nicols dieselben schwarzen oder farbigen Streifen zeigen wie die Teile zusammengesetzter Krystalltropfen von reinem Azoxyphenetol.

Ganz ähnlich verhalten sich die schraffirten Mischungen der oben erwähnten neuen Gattermann'schen Substanzen. Bei diesen beobachtet man aber bei längerem starken Erhitzen eine eigentümliche, jedenfalls durch Bildung eines Zersetzungsproductes verursachte Erscheinung. Die Grenzlinien rücken immer weiter auseinander, indem sie sich gleichzeitig verbreitern und scheinbar isotrope Lamellen zwischen sich lassen. Schliesslich erhalten sich nur noch vereinzelte sehr stark verbreiterte Streifen auf scheinbar völlig isotropem Grunde (Figg. 142 und 143), sodass man schliessen muss, dass infolge der Verunreinigung durch das Zersetzungsproduct die regelmässige Anordnung der Molecüle nur *in der Nähe der Grenzlinien erhalten* geblieben ist, welche deshalb bei Anwendung gekreuzter Nicols in Form hellglänzender *Bänder* auf dunklem Grunde scharf hervortreten (Figg. 144–147).

Die Farbenerscheinungen, welche solche Präparate bei Einschaltung eines Glimmerblättchens vom Rot I. Ordnung und dergl. zeigen, dürften zu den schönsten gehören, welche die Optik überhaupt zu bieten vermag.

Dass auch in den scheinbar isotrop gewordenen Teilen doch noch anisotrope Molecüle vorhanden sind, offenbart sich sofort bei Einwirkung einer genügend starken magnetischen Kraft, welche die Molecüle parallel richtet, sodass wieder einheitliche Auslöschung und Interferenzfarben auftreten, wie in anderen Fällen.¹⁾

Dieses Verhalten scheinbar isotroper Substanzen dürfte den Schluss berechtigt erscheinen lassen, dass allgemein dann, wenn magnetische oder, was im Princip auf dasselbe hinauskommt, elektrische Kräfte oder mechanischer Druck bei einer isotropen Substanz Doppelbrechung bewirken, die Wirkung im Grunde darauf beruht, dass anisotrope Molecüle mehr oder weniger parallel gerichtet werden.²⁾

XVII. Uebergänge zwischen flüssigen und festen Krystallen.

Eiförmige und cylindrische Krystalltropfen.

Höchst sonderbare Erscheinungen treten auf, wenn zu Azoxyphenetol relativ viel Cholesterylbenzoat zugesetzt wird. Die fließenden Krystalle des letzteren sind nicht vollkommen flüssig, sondern nur so weich, dass sie dem Flüssigkeitszustande sehr nahe stehen. Bei immer mehr gesteigerter Zumischung von Cholesterylbenzoat müssen somit die Krystalltropfen des Azoxyphenetols nach und nach die Eigenschaften fester Körper annehmen. Versuche, solche Mischungen herzustellen, habe ich schon früher ausgeführt, indes ohne Erfolg.³⁾

Wohl beobachtete ich das Auftreten eigentümlicher Farbenerscheinungen, welche ganz an die bei Cholesterylacetat zu beobachtenden erinnerten, da diese indes ähnlich wie die Farben von Perlmutt durch Interferenzerscheinungen an dünnen Blättchen bedingt schienen, glaubte ich darin eher einen Beweis für die Nebeneinanderlagerung der beiden Substanzen in dünnen Schichten, also für gegenseitige Indifferenz sehen zu sollen, als ein Anzeichen der Bildung von Mischkrystallen.

1) Auch Strömung der Masse infolge mechanischen Druckes kann infolge der Ausbildung einer Fluidalstructur ähnliche Wirkung haben.

2) Vgl. H. Ambronn, Ber. d. sächs. Gesellsch., 6. Juni 1898; 3. August 1891; Ber. d. Bot. Gesellsch. 6. p. 226. 1882; 7. p. 103. 1889; O. Lehmann, Wied. Ann. 51. p. 72. 1894.

3) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. p. 527. 1890.

Die Beobachtungen Schenck's, welchen zufolge aus den Aenderungen der Umwandlungstemperatur bei Herstellung von Mischungen auf die Entstehung von Mischkrystallen zu schliessen ist, gaben Anlass die Versuche von neuem aufzunehmen. Infolge der inzwischen durchgeführten gründlichen Untersuchung der Structur von Krystalltropfen waren sie auch von Erfolg begleitet.¹⁾

Es ist merkwürdig wie complicirte Bildungen sich bei diesen fast vollkommen flüssigen Körpern dem Auge darbieten und gar oftmals geben die farbenprächtigen, äusserst zierlichen Gebilde Anlass zu staunender Bewunderung. Es ist zu bedauern, dass sie nur in so kleinen Dimensionen hergestellt werden können und sich nicht wohl zu Demonstrationen bei Vorlesungen eignen.

Was zunächst die Tropfen in erster Hauptlage anbelangt, so ist, abgesehen von der ausserordentlichen Verminderung der Dimensionen auffallend, dass *der ringförmige scheinbare Wulst am Rande mehr oder minder polygonale Form erhält*. Er scheint sich gewissermaassen aus gleichlangen Stäbchen zusammenzusetzen, welche entweder ein Dreieck, Viereck, Fünfeck oder Sechseck (Fig. 148) bilden. *Grössere Seitenzahl als sechs lässt sich nicht beobachten*, schon deshalb, weil dann der Umfang der Tropfen übernormal gross werden müsste, da die Länge der Stäbchen ziemlich constant ist. Gewöhnlich ist die Fünfzahl die Grenze. Tritt weitere Vergrösserung des Tropfens ein, so *stülpt sich der Ring an einer Stelle einwärts*, wie Fig. 149 zeigt, der Kernpunkt verschwindet und der einfache Krystalltropfen ist dadurch in Aggregat zweier Tropfen in zweiter Hauptlage übergegangen. Weitere Vergrösserung führt durch öftere Wiederholung der Einstülpung zur Bildung schraffirter Tropfen.

Am häufigsten haben diese schraffirten Tropfen die in Fig. 136 dargestellte Form, bei welcher der ursprüngliche Kern- oder Symmetriepunkt am Rande liegt.

Zwei solcher Tropfen können sich zu einem schraffirten Tropfen und zwei diametral gegenüberliegenden Kernpunkten vereinigen, ähnlich Figg. 137 und 138. *Die Form dieser Ge-*

1) Statt Cholesterylbenzoat können auch Cholesterylacetal, Hydrocarotinbenzoat und Hydrocarotinacetal benutzt werden. Auch kann das Azoxyphenetol durch Azoxyanisol ersetzt werden.

bilde ist nicht mehr genau kugelförmig, sondern ellipsoidisch oder eiförmig (Fig. 150).

Je mehr Cholesterylbenzoat beigemischt wird, um so feiner wird die Schraffirung und um so mehr weicht die äussere Form der Tropfen von der Kugelform ab. Es bilden sich schliesslich annähernd *cylindrische weichflüssige Krystalle mit zugespitzten Enden*, deren Schraffirung nicht mehr erkennbar ist, wie Fig. 151 zeigt.

Untersucht man die Stäbchen, aus welchen sich die Tropfen in erster Hauptlage scheinbar zusammensetzen, im polarisirten Lichte, so erscheinen sie mit dunklen Contouren und gelblich gefärbt, wenn ihre Längsrichtung mit der Schwingungsrichtung des Lichtes zusammenfällt.

Licht, dessen Schwingungsrichtung der Länge der Stäbchen parallel ist, wird also stärker gebrochen und stärker absorbiert als solches von dazu senkrechter Schwingungsrichtung. Diese beiden Richtungen sind auch die Auslöschungsrichtungen zwischen gekreuzten Nicols.

Ein ellipsoidischer oder cylindrischer Krystalltropfen erscheint gelb, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes senkrecht zur Längsrichtung steht, farblos wenn sie dazu parallel ist. Dieses Verhalten erscheint nach der Entstehungsweise der Gebilde leicht verständlich, da die Stäbchen in denselben, welche die Schraffirung darstellen, senkrecht zur Längsrichtung liegen (vgl. Fig. 150).

Bei den Tropfen in erster Hauptlage ist ferner auffallend, dass die *Rotation*, welche, wie auch bei den übrigen, im Sinne des Uhrzeigers stattfindet, nicht wie bei den vollkommenen Krystalltropfen mit gleichmässiger Geschwindigkeit verläuft, sondern *ruckweise*, vielleicht weil bei der Drehung durch die vorspringenden Ecken die Flüssigkeitsströmungen, welche die Rotation bedingen, gestört werden oder deshalb, weil an der Oberfläche in Folge von Auflösung oder Wachstum bald die eine, bald die andere Substanz vorherrschend wird.

Durch Vereinigung mehrerer Tropfen in erster Hauptlage bei mässigem Gehalt an Cholesterylbenzoat und relativ erheblicher Dicke des Präparates entstehen zusammengesetzte Tropfen mit ebensoviel runden Kernpunkten, welche deshalb ein besonders merkwürdiges Aussehen besitzen, weil die Kernpunkte fast

ebenso gross sind, wie die Tropfen, welchen sie zugehören, sodass der zusammengesetzte Tropfen wie ein dichtes *Aggregat gleichgrosser Perlen* erscheint (Fig. 152). Verschwinden nach und nach einzelne der Kernpunkte, so bilden die übrigen gewissermaassen *Perlschnüre* von mannigfacher Form, einfach oder verzweigt in der scheinbar homogenen Masse (Fig. 153).

Bei grösserem Gehalt an Cholesterylbenzoat entstehen nur schraffierte Tropfen, doch kann man wenigstens bei gröber schraffierten noch deutlich da und dort vereinzelte Kernpunkte erkennen.

XVIII. Zwillingsbildung fliessend weicher Krystalle.

Mosaikartige fliessende Krystallaggregate.

Berühren sich zwei eiförmige oder cylindrische Krystalle, so findet fast sprunghaft eine Verschmelzung zu einfachen grösseren Individuen oder zu *Zwillingen* (Fig. 154) oder *Trillingen* (Fig. 155) statt.

Die Figg. 156—165 zeigen verschiedene Formen solcher Zwillinge oder Trillinge oder noch complicirter gebauter Tropfen. Im polarisirten Lichte, namentlich bei Anwendung gekreuzter Nicols und Einschaltung eines Gypskeiles kann ihre zusammengesetzte Natur sehr gut erkannt werden.

Besonders häufig sind Trillinge analog Fig. 140, sowie die durch Vereinigung zweier solcher Trillinge entstehenden *Fünflinge*, Fig. 161. Indem sich die vier äusseren Individuen auf Kosten des mittleren vergrössern bis zum Verschwinden desselben, entstehen eigenartige *Vierlinge*, welche als Ueberkreuzungen zweier Zwillinge aufgefasst werden können, Fig. 164. In der Mitte, wo die Ueberkreuzung stattfindet, entstehen ähnlich wie bei gekreuzten Beugungsgittern, wegen Kreuzung der beiden Schraffirungen, schon in gewöhnlichem Lichte schöne *Beugungsfarben* (Fig. 165). Die mittlere Partie bildet einen blauen viereckigen Stern, welcher mit einem roten, nach aussen hin in Gelb verlaufenden Saum umgeben ist, während die Randpartien fast weiss erscheinen.

Auch solche Vierlinge können sich weiter vereinigen, ähnlich wie einfache Individuen, ja sogar in beliebiger Anzahl, sodass *mosaik- oder teppichartig gemusterte Aggregate* entstehen, wie Fig. 166 zeigt, welche schon in gewöhnlichem Lichte infolge der regelmässigen Verteilung der bunten Sterne einen

prächtigen Anblick gewähren. Manchmal ist die Grösse der Individuen, wie bei Fig. 166, nahezu vollkommen gleich, sodass *die quadratischen Maschen des Netzes durchaus regelmässig sind*, sie können aber auch ungleich sein, sodass statt quadratischen Maschen an einzelnen Stellen *dreieckige*, an anderen *fünfeckige oder sechseckige Maschen* auftreten (Fig. 167). Gerät eine derartig zusammengesetzte grössere Masse ins Fliessen, so verlängern sich die Kernpunkte an den Ecken der Maschen ähnlich wie bei der Deformation einfacher Tropfen zu Strichen und jedes so entstandene *farbige Band erscheint seitlich mit Zacken besetzt*, insofern es gewissermaassen eine Aneinanderreihung von zahlreichen Sternen darstellt (Fig. 168). Die Zacken können sehr klein werden und zahlreiche derartige Bänder sich dicht aneinander legen. Die Beugungsfarben treten dann für das Auge weniger deutlich hervor, dagegen *erscheinen die Bänder zwischen gekreuzten Nicols sehr hell, falls sie unter 45° gegen die Nicoldiagonalen liegen und dunkel, wenn oder wo diesen parallel sind*. Die übrige Masse wird infolge der gestörten Lagerung der Molecüle scheinbar isotrop und man erhält so diejenigen Erscheinungen, welche auch bei reinem Cholesterylacetat zu beobachten sind und bereits früher beschrieben wurden.¹⁾ Die „*öligen Streifen*“ Reinitzer's sind nichts anderes als derartige Bänder, d. h. Bündel strichförmig deformirter Kernpunkte. Man kann in der That alle möglichen Uebergänge zwischen diesen äusserst fein gestreiften Bändern und den grob hervortretenden dicht aneinander liegenden Schlierenbündeln beobachten, wie solche bei Präparaten von reinem Azoxyphenetol entstehen, wenn eine Luftblase hindurchwandert.

Andererseits zeigen sich diese Bänder auch durchaus verwandt denjenigen, welche bei der Deformation der fliessend weichen Krystalle von ölsaurem Ammoniak oder ölsaurem Kali²⁾ entstehen, sodass der Zusammenhang zwischen vollkommen flüssigen Krystalltropfen und unzweifelhaft festen Krystallen durchaus klargestellt erscheint.

1) Fr. Reinitzer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien

(2) 94. p. 719 und (1) 97. p. 167. 1888 und O. Lehmann, Molecularphysik 2. p. 587. 1889 und Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 462. 1889.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. 56. p. 771. 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. 18. p. 91. 1895.

**XIX. Zusammenfließen der Krystalle von ölsauem Kali
und ölsauem Ammoniak.**

Bei der Krystallisation aus heisser Lösung in Alkohol oder Mandelöl treten die Krystalle des ölsaueren Ammoniaks als beiderseits sehr schlank zugespitzte Nadeln auf, welche wahrscheinlich als *sehr steile hexagonale Pyramiden* zu betrachten sind. Jedenfalls sind sie optisch einaxig, denn ein auf die Spitze, d. h. auf die Basis gestellter, an den Enden abgeschnittener Krystall bleibt bei der Drehung zwischen gekreuzten Nicols in jeder Stellung dunkel. Der Querschnitt erscheint dabei in der Regel nahezu kreisförmig, doch glaube ich in einzelnen Fällen deutlich beobachtet zu haben, dass er in Wirklichkeit sechseckig ist.

Kommen zwei der Krystalle in irgend einer Stellung in Berührung, so fliessen sie an dem Berührungspunkt, ähnlich wie zwei Tropfen, zusammen und das *Zusammenfließen schreitet der ganzen Länge nach immer weiter fort, bis sie schliesslich zu einem einzigen Krystalle von einheitlicher Structur verschmolzen sind* (Fig. 169). Ebenso kann dieser mit einem dritten oder vierten, ja mit beliebig vielen anderen Krystallen sich vereinigen. Das fortwährende Zusammenfließen und Umbilden kleiner Kryställchen zu grösseren gewährt einen eigenartigen Anblick. Die Kryställchen scheinen gewissermaassen belebt zu sein. Wäre nicht ihre nadelförmige Form, so könnte man glauben, man hätte einen Niederschlag im Zusammenfließen begriffener Tröpfchen vor sich.¹⁾

Treffen zwei Krystalle unter rechtem Winkel zusammen, so entstehen *Durchkreuzungszwillinge*, wie die Figur zeigt. Unter Umständen bilden sich durch Wiederholung der Zwillingsbildung grössere *schachbrettartige Conglomerate*, bei denen man im polarisirten Lichte deutlich erkennen kann, dass an der *Zwillingsgrenze die Molecüle von ihrer normalen Richtung ab-*

1) Da Quincke mit diesen Substanzen in wässriger Lösung gearbeitet und dabei nach seiner Angabe von öligen Flüssigkeiten umhüllte Gebilde gewonnen hat, sei noch besonders darauf hingewiesen, dass bei den von mir verwendeten Lösungsmitteln Alkohol oder Mandelöl solche ölige Ueberzüge nicht entstehen können, da sie mit der Mutterlauge mischbar wären.

weichen, entsprechend der Wirkung der molecularen Richtkraft, welche sie in parallele Stellung zu bringen sucht. Vielleicht ist die Structur dieser Aggregate ähnlich derjenigen der oben beschriebenen, mosaikartigen oder teppichartig gemusterten Mischkrystalle von Cholesterylbenzoat und Azoxyphenetol.

Biegt man einen Krystall bis zum Verschmelzen der Enden zusammen, so entsteht ein ringförmiger Körper, der wegen seiner gesetzmässigen inneren Structur immer noch als Krystall zu bezeichnen ist, obschon er mit einem solchen keine Aehnlichkeit mehr hat. Solche *Ringkrystalle* bilden sich von selbst, wenn ein Krystall mit einer Luftblase in Berührung kommt. Vermuthlich *breitet sich der Krystall infolge seiner geringen Oberflächenspannung auf der Luftblase aus*, ähnlich wie ein Oeltropfen auf Wasser, bis die Enden in Berührung kommen und zusammenfliessen.

Denkt man sich die innere Weite eines solchen Ringkrystalles immer mehr verkleinert bis zu Null, so entsteht daraus ein kugelförmiger Krystall von ähnlicher Structur, wie die vollkommen flüssigen kugelförmigen Krystalltropfen. Auch hier zeigt sich also ein Uebergang zwischen den Formen fester und derjenigen flüssiger Krystalle. Um die Reihe vollständig zu machen, wäre nur noch nötig Uebergänge zwischen den polyedrischen Krystallen des äusserst weichen ölsauren Kalis und den mehr oder minder harten und starren Krystallen aufzufinden, welche bisher den Gegenstand der Krystallographie bildeten, was vermuthlich in einfacher Weise durch Bildung von isomorphen oder nicht isomorphen Mischungen zwischen ölsaurem Kali und ähnlich constituirten festeren Salzen möglich ist.

XX. Neue Definition des Krystallbegriffes. System der flüssigen Krystalle.

Die dargelegten Versuchsergebnisse beweisen meines Erachtens nach mit aller Klarheit, dass es Flüssigkeiten giebt, welche anisotrop sind bezüglich aller Eigenschaften, die überhaupt von der Richtung abhängig und der Beobachtung zugänglich sind; dass diese anisotropen Flüssigkeiten moleculare Richtkraft besitzen, wie feste Krystalle und dass alle möglichen Uebergänge zwischen ihnen und letzteren nicht nur gedacht, son-

dern auch verwirklicht werden können, sodass das Attribut „fest“ durchaus nicht, wie es bisher geschah, in den Krystallbegriff aufgenommen werden darf. Man hätte demnach so zu definiren:

„Ein Krystall ist ein anisotroper, mit molecularer Richtkraft begabter Körper“
und könnte beifügen:

„Der Aggregatzustand eines Krystalles kann fest oder flüssig, nicht aber gasförmig sein.“

Dass es keine gasförmigen Krystalle geben kann, folgt daraus, dass auch bei flüssigen Krystallen die regelmässige Orientirung der Molecüle nur aufrecht erhalten wird durch die richtende Kraft der an der Oberfläche vorhandenen Molecüle, welche dort durch die Oberflächenspannung in ihrer Lage gehalten werden. Bei Gasen giebt es keine Oberflächenspannung, es fehlt somit die Kraft, welche den Anlass zur Ausbildung einer regelmässigen Structur geben könnte.¹⁾

Die Frage nach dem System der flüssigen Krystalle lässt sich rasch erledigen. Die Existenz flüssiger Krystalle beweist, dass die optischen Eigenschaften, nach welchen man das System eines Krystalles zu bestimmen pflegt, keineswegs in dem Maasse von der Art der Zusammenlagerung der Molecüle abhängen, wie man früher annahm, dass vielmehr die Anisotropie der optischen Eigenschaften im wesentlichen bedingt ist durch die Anisotropie der Molecüle.

Bei Azoxyphenetol z. B. entspricht dieser, wie oben gezeigt, der sphenoidischen Klasse des monoklinen Krystallsystems.²⁾ Die Axenschiefe beträgt ungefähr 60° und die Schiefe der Indicatrix ungefähr 45° .

Die Möglichkeit der Bildung flüssiger Krystalle mit einheitlicher Auslöschung beweist, dass wenn man derartige Molecüle in paralleler Stellung zu einem regelmässigen Aggregat zusammenfügt, ein gewöhnlicher Krystall des monosymmetrischen Systems von flüssigem Aggregatzustande entsteht.

1) Höchstens in den auf Krystalloberflächen condensirten Gas-schichten könnte allenfalls eine solche Structur Bestand haben. Vgl. F. Braun, Gött. Nachr. 1896. Heft 2.

2) P. Groth, Phys. Krystallographie 3. Aufl. p. 351.

Dass gewöhnlich das Aggregat Tropfenform annimmt, ist eine Störung bedingt durch die Wirkung der Oberflächenspannung, welche keineswegs dazu berechtigt, etwa ein neues System für solche verzerrte Aggregate aufzustellen. *Die flüssigen Krystalle lassen sich also ohne weiteres in die bekannten Krystallsysteme einordnen* und damit ist auch die Frage nach dem System der flüssigen Krystalle vollkommen erledigt.

Man hat nun gegen die Behauptung, unsere anisotropen Flüssigkeiten seien als flüssige Krystalle zu bezeichnen, verschiedene Einwendungen gemacht.

So ist von verschiedenen Seiten geltend gemacht worden¹⁾, es sei wohl zweckmässiger, die übliche Definition des Krystallbegriffes ungeändert zu lassen und *die anisotropen Flüssigkeiten einfach als „doppelbrechende Flüssigkeiten“ zu bezeichnen*. Dieser Vorschlag lässt indes ausser Acht, dass unsere Flüssigkeiten nicht nur in optischer Hinsicht anisotrop sind und sich auch von anderen doppelbrechenden Flüssigkeiten, z. B. solchen, welche infolge heftiger mechanischer Strömungen oder elektrischer Einwirkungen das Licht doppelt brechen²⁾, sehr wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie *moleculare Richtkraft* besitzen, d. h. dass beim Wachstum die neu angelagerten Schichten dieselbe Anisotropie zeigen und dass die Structur nicht durch äusseren Zwang aufrecht erhalten wird, vielmehr bei den mannigfaltigsten und eingreifendsten Störungen immer, soweit es nur denkbar ist, erhalten bleibt. Gerade diese Eigentümlichkeit ist charakteristisch für die flüssigen Krystalle und kommt durch die Bezeichnung doppelbrechende oder anisotrope Flüssigkeiten nicht zum Ausdruck.

Retgers spricht die Meinung aus:³⁾ „Die doppelbrechenden Flüssigkeiten Lehmann's fallen vielleicht in die Kategorie der stark doppelbrechenden Haare, Wollfasern etc., welche jeder wohl schon unter dem Mikroskop entweder zufällig oder absichtlich beobachtet hat und welche oft kräftig zwischen den gekreuzten Nicols polarisiren, dem ungeachtet amorph,

1) Z. B. Cosmos, 4. September 1897. Vgl. oben p. 650. Anm. 2.

2) Wohl ebenfalls infolge teilweiser Parallelrichtung anisotroper Molecüle wegen Ausbildung einer sogenannten „Fluidalstructur“.

3) J. W. Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 14. p. 34. 1894; ähnlich H. Ambronn, Ber. d. sächs. Gesellsch. 42. p. 425. 1890.

d. h. nicht krystallinisch sind und nur *inneren Spannungen* ihre Doppelbrechung zu verdanken haben.“

Das ist sicher nicht richtig, denn *innere Spannungen sind in ruhenden Flüssigkeiten unmöglich.*

XXI. Definition des flüssigen und des festen Aggregatzustandes, amorphe Körper und Krystalle.

Nach dem Dargelegten könnte man, wenn man die Existenz flüssiger Krystalle bestreiten will, nur noch den Einwand machen, die flüssigen Krystalle seien nicht wirklich, sondern nur scheinbar flüssig. Somit ist weiter die Frage zu beantworten, wie kann man mit Sicherheit entscheiden, ob ein Körper fest oder flüssig ist.

In meinem Buche über Molecularphysik¹⁾ habe ich mich darüber in folgender Weise ausgesprochen: „Charakteristisch für den festen Aggregatzustand ist die Existenz einer *Elasticitätsgrenze*. Im Gegensatze dazu nennt man *flüssige Körper* alle diejenigen, deren *Elasticitätsgrenze gleich Null ist*, bei welchen die geringste Kraft, wenn sie nur lange genug wirkt, ausreicht, jede, auch die grösste bleibende Deformation (Verschiebung, nicht Volumenänderung) hervorzubringen.“

Wie es scheint, ist diese Definition, zu welcher ich durch Versuche über Elasticität und Plasticität pechartiger Körper gelangte, nicht wie ich annahm, die allgemein übliche. So findet sich z. B. in Winkelmann's Handbuch der Physik²⁾ die Ansicht, derartige Flüssigkeiten, zu deren Deformation gar keine Kraft erforderlich sei, gäbe es in Wirklichkeit überhaupt nicht.

Tammann³⁾ in seiner Abhandlung über die Grenzen des festen Zustandes äussert sich: „Als charakteristisches Merkmal für den festen Zustand betrachtet man eine gewisse nicht näher bestimmte Grösse der *inneren Reibung*, welche jedenfalls so bedeutend sein muss, dass der Zeitraum, in welchem eine Aenderung der Form des Körpers unter dem Einfluss seines eigenen Gewichtes vor sich geht, recht erheblich ist.“

1) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 241. 1888.

2) A. Winkelmann, Handb. d. Phys. 2. p. 211. 1891.

3) G. Tammann, Wied. Ann. 62. p. 284. 1897.

Ich glaube nicht, dass die Ansicht, diese Annahme sei allgemein üblich, zutrifft. Jedenfalls ist dies überhaupt keine mögliche Definition, denn sie giebt nicht an, wo die Grenze zwischen festen und flüssigen Körpern zu ziehen ist.

Um nun auf Grund meiner oben gegebenen Definition zu entscheiden, ob ein Körper fest oder flüssig ist, könnte man sich eines Torsionsapparates bedienen, bestehend aus zwei conaxialen Cylindern, von welchen der eine leicht drehbar ist und deren Zwischenraum mit der zu untersuchenden Substanz (etwa mit ölsaurem Ammoniak) ausgefüllt ist. Um die Kraft zu messen, könnte der andere Cylinder an einer Torsionswaage befestigt, oder bifilar aufgehängt sein. Auf den Boden des äusseren Cylinders würde man zweckmässig Quecksilber schichten bis zur Berührung mit dem anderen, um die Wirkung der Bodenschicht zu eliminiren.

Enthielte der Zwischenraum beispielsweise Gelatine, so würde bei Drehung des einen Cylinders der andere je nach der Grösse der Kraft, welche ihn festzuhalten sucht, mehr oder weniger mitgenommen und auch beim Sistiren der Drehung nicht wieder in seine Anfangslage zurückkehren. Die Verdrehung bildet ein Maass der Elasticität. Fehlt die Elasticität, wie z. B. wenn der ringförmige Zwischenraum mit Syrup gefüllt ist, so kehrt der mitgenommene Cylinder nach und nach wieder vollkommen in seine Anfangsstellung zurück.

So complicirte Apparate sind übrigens zur Entscheidung der Frage gar nicht einmal notwendig. Es genügt, die Substanz in ein flaches, offenes Gefäss einzubringen und zu ermitteln, ob auch nach langem Warten noch kleine Unebenheiten der Oberfläche bestehen bleiben, was an der mehr oder weniger vollkommenen Lichtreflexion leicht erkannt werden kann. Das Vorhandensein solcher Unebenheiten würde beweisen, dass eine Spur von Elasticität vorhanden ist, welche der vereinigten Wirkung der Schwere und Oberflächenspannung das Gleichgewicht hält.

Man könnte auch eine kleine Menge der Substanz in eine specifisch gleich schwere, damit nicht mischbare Flüssigkeit einbringen, worin sie, falls sie frei ist von Elasticität, als vollkommen kugelförmiger Tropfen schweben würde, wie z. B. Oel in einem Gemisch von Wasser und Alkohol.

Insofern die Krystalle von ölsaurem Ammoniak in ihrer Mutterlauge polyedrische Form behalten, kann man also schliessen, dass sie thatsächlich ein, wenn auch nur geringes Maass von Elasticität besitzen.

Anders verhält es sich bei den Krystalltropfen des Azoxyphenetols. Ich habe mich durch Vergleich einer stark vergrösserten Photographie mit einer genau kreisförmig ausgedrehten Schablone davon überzeugt, dass nicht die geringste Abweichung von der Kugeigestalt, somit auch *nicht die geringste Spur von Elasticität* vorhanden ist. Die Krystalltropfen sind also unzweifelhaft flüssig.

Auch der Umstand, dass *die innere Reibung der Krystalltropfen sogar kleiner ist, als die der durch weitere Temperaturerhöhung aus ihnen sich bildenden isotropen Flüssigkeit*, deren Flüssigkeitszustand von Niemand bezweifelt wird, spricht entschieden dafür, dass die Krystalltropfen wirklich flüssig sind. Sie sind so leicht beweglich wie Wasser und Niemand wird daran zweifeln, dass Wasser eine Flüssigkeit ist.

Allein, wenn man trotzdem den Einwand machen wollte, die Controle der Kugelgestalt sei nicht genügend genau auszuführen, es könnten doch minimale Abweichungen vorhanden sein, so muss darauf geantwortet werden, dass eine so minimale Spur von Elasticität, welche verschwindend klein ist gegen die Oberflächenspannung, unmöglich die Aufrechterhaltung der krystallinischen Structur, welche sich bei jeder Störung momentan wiederherstellt, erklären kann. Dies ist um so weniger möglich, als die Oberflächenspannung der Tropfen selbst ganz minimal ist. Genaue Messungen desselben habe ich zwar nicht ausgeführt, sondern nur Schätzungen nach dem Princip der Messung der Randwinkel bei drei aneinander grenzenden Flüssigkeiten.¹⁾ Die Elasticität könnte also nur äusserst gering sein, so minimal, dass es dann gar nichts Merkwürdiges mehr hätte, wenn auch ideal vollkommene Flüssigkeiten krystallinische Structur hätten. Die ganz unwahrscheinliche Annahme, dass eine solche minimale, den feinsten Messmethoden sich entziehende Spur von Elasticität vorhanden wäre, würde also das Paradoxe der Erscheinung gar nicht

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 1. p. 255. 1888.

beseitigen, vielmehr ihren Zweck ganz verfehlen, insofern sie die Unsicherheit schaffen würde, dass man gar keine Flüssigkeit mehr als zuverlässig flüssig bezeichnen könnte.

Man hat nun noch auf einem anderen Wege versucht, die flüssigen Krystalle zu beseitigen, nämlich durch Aufstellung einer neuen Definition des festen Zustandes, welcher zufolge die Krystalltropfen unzweifelhaft fest sein müssen.

Tammann giebt der Meinung Ausdruck, durch die Aufindung der fraglichen Körper sei man genötigt, die bisher übliche Definition des festen Zustandes, wonach derselbe von dem flüssigen unterschieden sei, durch ein gewisses beträchtliches Maass der inneren Reibung aufzugeben und durch eine den Thatsachen besser entsprechende zu ersetzen.

Es sei künftig als „fester“ Körper ein solcher zu bezeichnen, welcher bei Erhöhung der Temperatur sprungweise in eine isotrope Flüssigkeit übergeht.¹⁾

Dies trifft für die Krystalltropfen zu, sie sind also der Tammann'schen Definition zufolge feste Körper und müssen der oben gegebenen Definition des Krystallbegriffes gemäss unter die gewöhnlichen festen Krystalle eingereiht werden.

Freilich sieht sich schon Tammann selbst genötigt auf eine Schwierigkeit hinzuweisen, welche sich der Einführung der neuen Definition des festen Zustandes entgegenstellt. Nach derselben wären nämlich amorphe Stoffe, z. B. gewöhnliches Glas, selbst wenn sie Diamanthärte hätten, als Flüssigkeiten zu bezeichnen, wie es allerdings von anderer Seite (Ostwald)²⁾ auch wirklich geschehen ist. Er sagt: „Legt man die Discontinuität der Eigenschaftsänderungen den Entscheidungen über fest und flüssig zu Grunde, so kommt man zum Schlusse, dass nur krystallisierte Stoffe sich im festen Zustande befinden, denn soweit die Erfahrung reicht, tritt nur bei der Bildung von Krystallen eine discontinuirliche Eigenschaftsänderung auf. Amorphe Stoffe sind als unterkühlte Flüssigkeiten zu betrachten, weil ihre Eigenschaften, soviel bekannt, ausgehend von Zustandsgebieten gewöhnlicher Flüssigkeitsviscosität bis zu solcher

1) G. Tammann, Wied. Ann. 62. p. 284. 1897. Vgl. auch Abschn. XXII.

2) W. Ostwald, Grundriss p. 146. 1890; Lehrb. d. Allg. Chem. (2) 2. p. 700. 1899.

hoher Sprödigkeit continuirlich ändern. Der feste Zustand ist ferner dadurch charakterisirt, dass in demselben, wenn auch nicht immer alle Eigenschaften, so doch ein Teil derselben von der Richtung abhängen, der flüssige aber durch Gleichheit jeder Eigenschaft in jeder Richtung. Der feste Zustand ist der geordneter Bewegung, der flüssige und gasförmige sind die höchste Unordnung.“

Auch Schaum¹⁾ äussert sich in ähnlicher Art, er sagt: „Der Schwierigkeit, dass amorphe Körper sich doch als feste Körper darstellen, indem sie Verschiebungselasticität zeigen, ist kein Wert beizulegen, denn wir können als Gegenstück Krystalle anführen, die keine Verschiebungselasticität besitzen, wie die von Lehmann untersuchten Azoxybenzolderivate. Wir sind daher völlig berechtigt, als festen Aggregatzustand im eigentlichen Sinne nur den krystallisirten, als flüssigen dagegen nur den amorphen anzusehen und dabei ganz ausser Acht zu lassen, ob die der einen oder anderen Gruppe zuzurechnenden Substanzen starr oder tropfbar flüssig sind.“

Stellen wir uns also ein gewöhnliches Trinkglas vor, in welchem krystallinisch flüssiges p-Azoxyanisol enthalten ist, eine Masse so leicht beweglich wie Wasser, so ist nach Tammann dieser leicht flüssige Inhalt als fester Körper, das amorphe starre Glas dagegen als Flüssigkeit zu bezeichnen!

Nach Schaum ist der Inhalt ein flüssiger fester Körper, das Glas eine feste Flüssigkeit!

Ich glaube, dass man zugeben wird, dass durch derartige, allem bisherigem Sprachgebrauche widersprechenden Konsequenzen die Unhaltbarkeit der Ostwald-Tammann-Schaum'schen Definitionen ohne weiteres dargelegt wird; dass somit notwendig die Krystalltropfen, weil ihnen Verschiebungselasticität fehlt, als flüssige Körper bezeichnet werden müssen und zwar, da von den fast vollkommen starren Krystallen des Diamantes und Bergkrystalles bis zu den fast flüssigen des ölsäuren Ammoniaks oder Cholesterylbenzoats und von diesen bis zu den ganz flüssigen des Azoxyanisols und Azoxyphenetols sich alle möglichen Uebergänge denken lassen, sich nirgends eine Grenze für „flüssige Krystalle“ ziehen lässt.

1) K. Schaum, Dissert. Marburg 1897; Lieb. Ann. 300. p. 208. 1898.

Die Beibehaltung des Attributs „fest“ in dem Krystallbegriff hatte so lange einen Sinn, als man annehmen konnte, die moleculare Richtkraft der Krystalle sei identisch mit der Elasticität, wie man aus dem Grunde annehmen möchte, weil jeder Biegung oder jedem sonstigen Versuch, die Molecularanordnung zu stören, der Widerstand der elastischen Rückwirkung sich entgegenstellt. Die Existenz der flüssigen Krystalle, welchen Elasticität völlig fehlt, während sie in hervorragendem Maasse moleculare Richtkraft besitzen, beweist, dass beide Kräfte verschieden sind, somit ein Krystall nicht notwendig fest sein muss. Wären die beiden Kräfte identisch, so liesse sich auch schwer verstehen, warum nicht jeder anisotrope feste Körper ein Krystall sein soll, denn jeder solche besitzt Elasticität, müsste demnach auch moleculare Richtkraft bethätigen können.

XXII. Uebergangsformen zwischen krystallisirten und amorphen Körpern.

Die amorphen Körper unterscheiden sich unserer Definition zufolge von den krystallisirten durch den Mangel der molecularen Richtkraft. Nun ist es nach dem auf p. 683 Gesagten möglich, die moleculare Richtkraft durch fremde Beimischungen zu schwächen. Die beschriebenen, schwach doppelbrechenden und scheinbar isotropen Mischungen stellen also *Uebergänge zwischen dem amorphen und krystallisirten Zustand* dar. Vermuthlich sind, wie ich es schon früher ausgesprochen habe, alle amorphen Körper Gemenge.¹⁾

XXIII. Die Natur der molecularen Richtkraft der Krystalle.

Unklar ist nun nur noch das eigentliche Wesen der molecularen Richtkraft der Krystalle, welche, wie wir nachgewiesen

1) Während des Druckes teilt mir Hr. Tammann brieflich mit, aus dem von ihm Gesagten folge ebenfalls, dass das Wort „fest“ aus der Definition des Krystalles zu streichen sei. Die Worte „fest“ und „flüssig“ seien überhaupt zur Bezeichnung eines Zustandes ganz ungeeignet und an ihrer Stelle seien die Worte „krystallisirt“ einerseits und „amorph“ andererseits zu brauchen. — Nach obigem wäre der krystallisirte Zustand durch die Existenz eines scharfen Schmelzpunktes charakterisirt. Soweit ich beobachtete, besitzen auch die Uebergangsformen einen scharfen Umwandlungspunkt, die Doppelbrechung verschwindet beim Erhitzen plötzlich. Mutmaasslich wird derselbe aber bei grösseren Zusätzen von fremder Substanz verwaschen.

haben, selbst dann noch wirkt, wenn der Krystall auch nicht eine Spur von Elasticität besitzt. Hierüber Klarheit zu erhalten ist nur möglich unter Beziehung von Molecularhypothesen.

Man könnte etwa an die *Wirkung der molecularen Stösse* denken im Verein mit der Wirkung der Oberflächenspannung. Die letztere bedingt jedenfalls, dass die an der Oberfläche befindlichen Molecüle sich derselben parallel richten. Die molecularen Stösse werden bewirken, dass die Molecüle der nächst tieferen Schicht sich parallel den der ersten richten, die der folgenden dritten parallel den der zweiten, kurz dass alle Molecüle sich thunlichst parallel zu stellen suchen, ähnlich wie Drahtstifte, die in einer rechtwinkligen Schachtel geschüttelt werden und infolge ihrer gegenseitigen Stösse den Wänden parallele Lagen anzunehmen suchen.

Für eine derartige Erklärung würde sprechen, dass, wie gezeigt, bei stark verunreinigten Tropfen die Doppelbrechung sich nicht in erhebliche Tiefe unter die Oberfläche erstreckt. Indessen befriedigt doch die Annahme, die Molecüle seien gewissermassen absolut harte Miniaturkrystalle, nur in geringem Maasse.

Ampère's Hypothese der molecularen elektrischen Ströme in Magneten scheint eine Verbesserung der Erklärung zu ermöglichen. Die Parallelrichtung der Molecüle unserer flüssigen Krystalle unter dem Einfluss eines Magneten mag nämlich die Annahme solcher molecularer Ströme, oder wohl richtiger in kreisender Bewegung befindlicher Atome, auch hier zugänglich erscheinen lassen.

*Knotenförmige elektrische Ströme*¹⁾ können infolge der vortragenden Schleifen eine orientirende Kraft aufeinander ausüben und deshalb beispielsweise Gruppen bilden in der Art, dass sie abwechselnd im Sinne des Uhrzeigers oder entgegengesetzt kreisend die Ecken eines Parallelepipeds einnehmen. Mehrere solcher Gruppen in grösserer Entfernung werden sich mit Rücksicht auf die trennende Wirkung molecularer Stösse gegenseitig nicht beeinflussen, da die Wirkungen der entgegen-

1) O. Lehmann, *Molecularphysik* 2. p. 374. 1889; E. Riecke, *Physikal. Zeitschr.* 1. p. 277. 1900.

gesetzten Ströme sich nahezu aufheben; sie werden aber, falls sie einander nahe kommen, eine richtende Kraft aufeinander ausüben und sich in ein Raumgitter zu ordnen suchen, welches wegen des Fehlens der Gesamtanziehung wie unsere flüssigen Krystalle keine Elasticität zeigt.

Ich lege diesen Hypothesen keinen weiteren Wert bei, sie sollen nur zeigen, dass es nicht den Denkgesetzen widerspricht, anzunehmen, dass eine richtende Kraft ohne eine der Elasticität entsprechende Anziehungskraft zwischen den Moleculen vorhanden ist.

Die Auffindung der flüssigen Krystalle füllt meiner Meinung nach eine erhebliche Lücke in unserer Kenntniss der krystallisirten Körper aus. Man darf auch wohl mit Zuversicht hoffen, dass die vollständige Erforschung des Verhaltens flüssiger Krystalle nicht nur für die Krystallographie, sondern auch für die verschiedensten Gebiete der Molecularphysik, namentlich für die *Lehre von den Aggregatzuständen* und den *polymorphen Modificationen* von erheblichem Nutzen sein wird, besonders durch die Consequenz, dass die Eigenschaften eines Stoffes, speciell die optischen, nur in geringem Maasse von der Art der Aggregation der Moleculé abhängen können, eine beträchtliche sprunghafte Aenderung also mit Sicherheit auf eine Aenderung der Moleculé selbst hinweist.

Nicht ohne Bedeutung erscheint die Existenz flüssiger Krystalle auch für die *Physik des Aethers*, insofern hierdurch in Uebereinstimmung mit der elektromagnetischen Lichttheorie der Beweis erbracht wird, dass intensive Doppelbrechung auftreten kann, auch wenn Elasticität vollständig fehlt.

Das magnetische Verhalten flüssiger Krystalle endlich lässt es nicht ganz aussichtslos erscheinen, durch Einwirkung starker magnetischer Kräfte auf *lebende Zellen* anisotrope Moleculé aus ihrer Position zu bringen und durch die hervorgebrachte Störung der Functionen näheren Einblick in die moleculare Constitution von Organismen zu gewinnen.

(Eingegangen 15. Mai 1900.)

2. *Elektricitätserregung in flüssiger Luft;* *von H. Ebert und B. A. Hoffmann.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. bayr. Akad. d. Wissensch. mitgeteilt von
den Herren Verfassern.)

1. Füllt man flüssige Luft¹⁾ in ein Becherglas und hängt in dieselbe ein an einem Coconfaden befestigtes Metallstück, so erweist sich dieses, wenn man es nach einiger Zeit aus der flüssigen Luft herauszieht und an ein Elektroskop anlegt, *stark negativ geladen*. Wir haben diesen Versuch, welcher nie versagt, wenn die Luft in dem Glase schon einige Zeit gesiedet hat, und das isolirt aufgehängte Metallstück genügend lange in dieselbe eingetaucht war, mit Stücken von Aluminium, Eisen, Zink, Blei, Kupfer, Silber, Gold, Platin, Palladium, Zinn und Messing angestellt.

Aber auch Nichtleiter der Elektrizität nehmen solche Ladungen an, so: Siegelack, Glas, Holz, Gummi.

Auch wenn die genannten Substanzen an einem Seidenfaden direct in die Dewar'sche Vacuumflasche, in der die Luft nur schwach siedet, hineingehängt werden, nehmen sie nach einiger Zeit die negative Ladung an.

2. Ein einfacher Voltaeffect infolge des Contactes der heterogenen Substanzen kann nicht die Ursache dieser Ladungen sein; denn derselbe würde nur ein oder zwei Volt Spannung erzeugen können, während wir Hunderte von Volt Spannung an den eingetauchten Körpern maassen.²⁾ Auch die niedrige

1) Die bei den Versuchen benutzte flüssige Luft wurde uns in grösseren Mengen von der hiesigen Gesellschaft für Linde'sche Eismaschinen, speciell von der Abteilung für Luftverflüssigungsmaschinen freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

2) Bei diesen Spannungsmessungen ist nicht ausser Acht zu lassen, dass die Capacität c der eingetauchten Metallstücke meist sehr klein gegenüber der Capacität c' der anzuwendenden Messinstrumente ist ($c' > c$). Ist also der eingetauchte Körper durch Aufnahme der Elektrizitätsmenge E zu dem Potentiale $V = (E/c)$ geladen, so verteilt sich beim

Temperatur (-193 bis -183° C.) an sich kann nicht die Ursache der Elektrisirung sein. Eher könnte man an eine Elektricitätserregung infolge der heftigen Verdampfung der flüssigen Luft denken. Die Aenderung des Aggregatzustandes an sich kann aber schon nach den Untersuchungen Faraday's nicht die beobachteten Spannungserscheinungen verursachen; denn in der berühmten 18. Reihe seiner Experimentaluntersuchungen¹⁾ zeigt er an dem Beispiele des Wassers, dass die Elektricitätserregung unabhängig von der Verdampfung oder der Aenderung des Aggregatzustandes ist (2083). Ferner weist er nach, dass *trockene Luft* in allen Fällen gänzlich unvermögend ist, durch Reibung Elektricität zu erregen (2132). Die flüssige Luft sowie das aus ihr verdampfende gasförmige Product muss aber als überaus trocken angesehen werden, da das Wasser bei so niederen Temperaturen weder als Dampf, noch als Flüssigkeit bestehen kann, sondern der verdampfenden Flüssigkeit als Eis von äusserst niedriger Dampfspannung beigemengt ist.

Wenn also auch *tropfbar flüssiges Wasser* dem Wasserdampfe oder der Luft beigemengt und durch seine gasförmigen Träger gegen feste Substanzen geblasen vermöge der Reibung an diesen nach Faraday zu einem starken Elektricitätserreger wird, so kann dies hier dennoch nicht zur Erklärung der beobachteten Erscheinung herangezogen werden.

Anlegen desselben an das Elektrometer diese Ladung E auf einen Leiter von der Capacität $C = c + c'$, sodass die an dem nach Volt graduirten Elektrometer abgelesene Spannung $v = (E/C)$ zu klein ist, und die in dem Luftbad wirklich auftretende Spannung in dem Verhältnisse

$$\frac{V}{v} = \frac{C}{c} = 1 + \frac{c'}{c}$$

grösser als die beobachtete ist. Da sich so kleine Capacitäten c , wie sie die hier verwendeten Versuchskörper haben, nur sehr schwer messen lassen, so verfährt man bei diesen Spannungsmessungen besser so, dass man das Elektrometer durch eine Trockensäule oder vielzellige Accumulatorenatterie bis auf ein bestimmtes negatives Potential ladet und zusieht, ob sich der Ausschlag beim Anlegen des aus der Luft kommenden Körpers vergrössert oder vermindert; im ersteren Falle hat der Körper höheres (negatives) Potential, im zweiten niedrigeres, und so kann man die wirkliche Spannung in immer engere Grenzen einschliessen.

1) Experimentaluntersuchungen über Elektricität von Michael Faraday, deutsche Uebersetzung von S. Kalischer, 2. p. 96. 1890.

Dagegen könnte man vielleicht noch an eine Elektrisirung bei der Bereifung denken. Wird der Versuch, wie in § 1 angegeben ist, angestellt, so schlägt sich auf dem in der flüssigen Luft stark abgekühlten Körper, wenn man ihn herauszieht, um ihn dem Elektroskop zu nähern, sofort der Wasserdampf der umgebenden Luft als Reif nieder; dichte Nebel von condensirtem Wasserdampfe sinken dann von dieser Reifschicht herab. Dass auch hierin *nicht* die Ursache der Erregung liegen kann, wird schon durch die Bemerkung Faraday's wahrscheinlich gemacht, dass auch die *Condensation* von Wasser keine Elektrisirung hervorruft (l. c. 2083). Um hierüber ganz sicher zu werden, haben wir Controlversuche mit fester Kohlensäure als Kühlmittel angestellt. Wenn dieselbe mit Aether vermischt auch nur Abkühlungen bis zu -80°C . zu erreichen gestattet, so erfuhren doch die gekühlten Präparate auch hier eine sehr starke Bereifung, und Nebelwolken senkten sich auf den seitlich von dem Elektroskopknopf herausragenden Metallarm, aber nicht die mindeste Elektrisirung war hierbei selbst an den empfindlichsten Instrumenten wahrzunehmen.

3. War nach den im Vorigen beschriebenen Controlversuchen eine directe Wirkung der Bereifung bei der beobachteten Elektrisirungserscheinung ausgeschlossen, so konnte dieselbe doch möglicherweise indirect mitgewirkt haben. Denn wenn der stark abgekühlte Körper sich mit einer Reif- oder Eisschicht bedeckt, sowie er aus der flüssigen Luft herausgezogen wird, so könnte man zu der Vermutung neigen, dass die thatsächlich gefundene Divergenz der Elektroskopblättchen vielleicht einfach daher rühre, dass diese Eisschicht am Knopfe des Elektroskopes reibe und diesen negativ elektrisch mache, dass also die Vorgänge in der flüssigen Luft gar nichts mit der Elektrisirung selbst zu thun haben und diese nur als Kältemittel wirke. Demgegenüber ist zu erwähnen, dass die eingetauchten Körper meist so stark elektrisirt aus dem Luftbade hervorgingen, dass sie schon durch Influenz, noch ehe sie das Elektroskop berührten, die Blättchen desselben zur Divergenz brachten.

Wiederholt man den Versuch oft mit demselben Körper, so bedeckt er sich allerdings schliesslich mit einer so dicken

Schicht von Reif, dass nun andererseits die Vermutung ausgesprochen werden konnte, die eingetauchte Substanz spiele gar keine individuelle Rolle mehr, sondern die beobachtete Erscheinung brächte direct eine negative Elektrisirung des Eises selbst zum Ausdruck. Es war daher geboten, den Grundversuch bei völligem Ausschluss der Luftfeuchtigkeit und unabhängig von jeder Bereifung zu wiederholen. Wir haben daher eine Reihe von Versuchen in einem grossen *Vacuum-Exsiccator* angestellt, in den das Elektrometer sowie das Gefäss mit der flüssigen Luft selbst eingebaut waren; in ihm konnten die nötigen Hantirungen von aussen her mittels eines Glashebels verrichtet werden, der durch eine im Stopfen des Exsiccators sitzende Glasröhre hindurchging. Auf der Grundplatte der Exsiccatorglocke war ein grosses Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure aufgestellt; auf diesem stand ein kleiner poröser Thonteller, auf dem Phosphorsäureanhydrid ausgestreut lag. Dieser Teller trug das für die flüssige Luft bestimmte Becherglas, das aussen mit einem Stanniolmantel umkleidet war, welcher durch einen durch den Stopfen isolirt hindurchgehenden Draht dauernd zur Erde abgeleitet war. Neben dem Schwefelsäuregefäss stand das Exner'sche Elektroskop, dessen Gehäuse an die genannte Erdleitung ebenfalls angeschlossen war. Das Vorzeichen aller Ladungen konnte durch eine von aussen genäherte, geriebene Siegellackstange in jedem Falle leicht festgestellt werden. Der Gummistopfen in dem 3,4 cm weiten Tubulus der Glasglocke war fünffach durchbohrt; durch die mittelste weiteste Durchbohrung ging ein Trichterrohr aus dünnem Messingblech in das Innere des Becherglases; hier wurde die flüssige Luft eingegossen. Eine zweite Durchbohrung trug eine Glasröhre, durch welche der oben genannte Glashebel geführt war. Dieser war im Innern der Glocke knieförmig umgebogen und trug an seinem zu einem Haken zusammengebogenen Ende an einem Bündel von Coonfäden den in die flüssige Luft einzusenkenden Körper. Da sich beim Verdampfen der Luft allmählich eine immer sauerstoffreichere Atmosphäre entwickelt, so wählten wir ein möglichst schwer oxydirbares Metall und hängten an den Glashebel ein dünnes Palladiumblech. Durch den Hebel konnte dieses in das Gefäss getaucht oder aus ihm herausgezogen werden; durch Drehen

an dem Glashebel konnte es dann gegen einen Palladiumring geführt werden, der an einem Seitenarm des Elektroskopes befestigt war. So waren durch die Anwendung desselben Metalles Voltaeffecte möglichst ausgeschlossen; Thermoeffecte bei der Berührung des gekühlten Bleches mit dem Ringe von Zimmertemperatur waren natürlich nicht zu vermeiden; ihr Einfluss ist aber jedenfalls verschwindend klein.

In einer dritten Stopfendurchbohrung war ein Rohr befestigt, welches sich zu einem Chlorcalciumrohr erweiterte, das durch einen Hahn abschliessbar war. Ein anderes Rohr diente zum Abzug des aus der flüssigen Luft verdampfenden Gasgemisches, durch die letzte der fünf Stopfenöffnungen war ein Glasrohr gezogen, in welches die von dem Innern herausführende Erdleitung eingekittet war.

Zunächst wurde das Trichterrohr und alle anderen Oeffnungen durch Gummiverschlüsse luftdicht abgeschlossen, und die ganze Glocke durch das Chlorcalciumrohr hindurch vermittelst der Wasserluftpumpe evacuirt und dann abgeschlossen.

Vor jeder Versuchsreihe stand der Exsiccator längere Zeit (bis zu acht Tagen) evacuirt, sodass die in ihm aufgestellten Trockenmittel alle Feuchtigkeit absorbirt hatten. Dann wurde durch das Trichterrohr aus der Dewar'schen Flasche Luft in das Gefäss gegossen und gleichzeitig das Abzugsrohr geöffnet. Da die Luft, sowie sie in das in dem Exsiccator stehende Sammelgefäss hinabgelangt, sofort sehr heftig aufsiehet, so entweicht vom ersten Momente an nur trockene Luft von innen nach aussen, aber es vermag nicht Feuchtigkeit enthaltende Luft von aussen nach innen zu dringen.

Wiewohl also bei allen in diesem Raume angestellten Versuchen Reif- und Nebelbildung vollkommen ausgeschlossen war, gelang doch der in § 1 beschriebene Versuch jederzeit, diese Nebenerscheinungen waren demnach nicht die Ursache der beobachteten Elektrisirung.

4. Nachdem gezeigt war, dass die Elektricitäts-erregung in der flüssigen Luft selbst ihren Sitz habe, war es nötig näher zu prüfen, welchem Bestandteile derselben diese Wirkung zuzuschreiben sei. Neben den schon bei niedriger Temperatur allmählich verdampfenden Bestandteilen der reinen atmosphärischen Luft: Stickstoff, Argon und Sauerstoff enthält die

flüssige Luft, wie sie von der Maschine geliefert wird, als Verunreinigungen noch Kohlensäure und Reste von Maschinenöl in festem Zustand. Im Laufe der Zeit gesellt sich aber auch Eis in reichlichem Maasse hinzu, da z. B. bei offen stehender Dewarflasche die Feuchtigkeit der Luft fortwährend als Schnee niedergeschlagen wird. Alle diese Beimengungen kann man aber durch *Filtriren* der Luft leicht entfernen. Wir haben zunächst mehrere Versuche mit völlig reiner Luft angestellt, die ein in den Trichter der Exsiccatorglocke eingesetztes Papierfilter passiert hatte, ehe sie in das Versuchsgefäss im Innern eintrat.

Diese Luft, die eine wundervoll bläuliche klare Färbung und das von K. Olszewski beschriebene Absorptionsspectrum mit den vier eigentümlichen Banden zeigt¹⁾, giebt, selbst wenn sie z. B. am Anfange unmittelbar nach dem Eingiessen sehr heftig an den Gefässwänden und dem eingetauchten Körper emporspritzt, *keine Spur einer Elektrisirung. Die Reibung der reinen flüssigen Luft vermag also weder Glas noch ein Metall durch Reiben elektrisch zu machen.* Hierdurch wird das Faraday'sche Ergebnis (vgl. p. 707) bis zu Temperaturen von -193° hinab erweitert.

Um zu erkennen, welcher Bestandteil es nun ist, der bei nicht gereinigter, gewöhnlicher flüssiger Luft die beobachtete sehr starke Elektrisirung hervorruft, haben wir der reinen flüssigen Luft zunächst Kohlensäureschnee in reichlicher Menge beigesetzt. Hierbei war Vorsicht geboten; denn die feste Kohlensäure, wie sie der Bombe entnommen wird, zeigt immer eigene elektrische Ladung, meist eine positive. Wir haben daher grössere Stücke fester Kohlensäure zunächst zwischen zwei zur Erde abgeleiteten ebenen, dicken Zinkplatten zerkleinert, dann den fein zerriebenen Schnee am Elektroskop geprüft und erst wenn er sich gänzlich entladen zeigte in den Exsiccator geworfen. Alsdann zeigte sich keine Elektrisirung des eingetauchten Palladiumbleches, also auch die Spuren fester Kohlensäure, die immer der flüssigen Luft beigemischt sind und ihr das bekannte milchige Aussehen verleihen, sind nicht die Ursache der in § 1 geschilderten Erregungen.

1) K. Olszewski, Wied. Ann. 33. p. 570. 1888.

Nun gingen wir dazu über, der filtrirten flüssigen Luft *Eis* in möglichst fein vertheiltem Zustande zuzusetzen. Dies war ausserordentlich schwierig, wenn dasselbe elektrisch völlig neutral in das Siedegefäss gelangen sollte. Denn jegliches Zerkleinern eines stark unterkühlten festen Eisstückes mit irgend einem Körper, Metall oder Nichtmetall würde dieses sehr stark positiv, das zerkleinernde Instrument negativ erregt haben (vgl. weiter unten § 5 p. 713). Ja selbst als wir mittels eines Glaszerstäubers einen feinen Sprühregen von destillirtem Wasser gegen die filtrirte flüssige Luft richteten, wobei sich in derselben kleine Eiskügelchen ansammelten, erwies sich das in ihr gebildete Eis als überaus stark positiv elektrisch geladen. Wir haben hier den Effect der Dampfelektrismaschine, von dem Faraday nachgewiesen hat, dass er auf der Elektrisirung der Wassertröpfchen beruht, wenn diese durch einen Dampf- oder Luftstrahl gegen irgend einen Körper geschleudert werden. Das Wasser nimmt immer (von wenigen Ausnahmen abgesehen vgl. weiter unten) positive Ladung an. Beim Reiben am Zerstäuber oder beim Auftreffen auf die flüssige Luft werden die Tröpfchen elektrisirt und bleiben es, wenn sie zu Eis erstarren.

Wir haben schliesslich fein vertheiltes Eis von nicht zu starker positiver Ladung in der flüssigen Luft dadurch angereichert, dass wir einen langsamen Luftstrom, der mit dampfförmigem Wasser beladen war, z. B. den Atem (da ja bereits nachgewiesen war, dass die Kohlensäure das Phänomen nicht hervorbringt) gegen die flüssige Luft richteten; dann erschien die negative Ladung des eingetauchten Körpers und wuchs in dem Maasse, wie das die flüssige Luft mehr und mehr trübende Eis sich anreicherte. *Es ist also die Reibung des in der flüssigen Luft enthaltenen Eises, welche den eingetauchten Körper negativ elektrisirt, das Eis selbst aber positiv.*

5. Dass das in der flüssigen Luft schwimmende, stark unterkühlte Eis, wenn es durch die Strömungen und Wallungen in der Luft gegen feste Körper gerieben wird, die Ursache der oben beschriebenen Elektricitätseregungen ist, wird noch durch einige andere Versuche bekräftigt. Die festen Reste, welche in den Siedegefässen zurückbleiben, wenn alle flüssige Luft verdampft ist, zeigen sich stets sehr stark *positiv* geladen und

zwar unabhängig davon, ob das Abdampfen der Luft in einem Glasgefäß, in einem Gummibecher, der bei der Siedetemperatur der Luft steinhart wird, oder in einem Schälchen stattfindet, das aus Siegellack gepresst ist. Beim Auftauen der festen Rückstände erkennt man, dass sie zum grössten Teil aus Wasser bestehen (ein nie ganz fehlender Oelgeruch zeigt, dass ihm Spuren von Maschinenöl beigemischt sind). Schon Faraday wies auf die hohe Positivität des Wassers (2131), speciell des Eises hin, welches sogar durch Reiben mit flüssigem (condensirtem) Wasser positiv elektrisch wird, während alle anderen Körper bei dieser Reibung negative Ladungen annehmen. L. Sohncke¹⁾ bestätigte dieses und fügte ausserdem einige wichtige Versuche hinzu, aus denen hervorging, dass vollkommen trockenes, sehr kaltes Eis beim Reiben mit festen Körpern: Messing, Stahl und Glas positiv elektrisch wird, während die reibenden Körper selbst negativ werden müssen. Durch unsere Versuche werden die Sohncke'schen Resultate bestätigt, ihr Gültigkeitsbereich bis zu Eistemperaturen von -193°C . erweitert und die Versuchsergebnisse auf alle die in § 1 genannten Substanzen ausgedehnt.

Hat man nur wenig flüssige Luft zur Verfügung, so kann man den Eisreibungsversuch wie folgt anstellen: Man filtrirt flüssige Luft aus der Flasche durch einen dünnwandigen Metalltrichter in ein Becherglas. Ein an einem isolirenden Faden hängendes Metallstück erweist sich selbst nach längerem Hängen in der filtrirten flüssigen Luft als unelektrisch, selbst wenn der sphäroidale Zustand lange überwunden ist, ein inniges Reiben der flüssigen siedenden Luft am Körper also stattgefunden hat. Mit der Zeit setzt sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels im Innern des Glases eine dichte Reifschicht an. Reibt man das stark gekühlte Metallstück an dieser, indem man es einige Male mittels des Fadens an der Gefässwand auf- und abgleiten lässt, so ist es so stark negativ geladen, dass schon ein unempfindliches Elektroskop diese Ladung anzeigt und der Versuch in dieser Form sogar ein bequemer

1) L. Sohncke, Wied. Ann. 28. p. 550. 1886; Ursprung der Gewitterelektricität und der gewöhnlichen Elektricität der Atmosphäre p. 36 ff. 1885.

Vorlesungsversuch wird. Die grosse Trockenheit der flüssigen Luft scheint die Erregung sehr zu begünstigen.

Bezüglich des Grades, in welchem die verschiedenen Körper durch die Eisreibung bei völligem Ausschluss der Mitbeteiligung von tropfbar flüssigem Wasser negativ erregt werden, haben wir keine wesentlichen Unterschiede constatiren können; Faraday fand bei der *Wasserreibung* Ausnahmen von der allgemeinen negativen Elektrisirung, die alle Körper auch bei dieser annehmen, nur bei drei Substanzen: Elfenbein, Federkiel und Bärenhaare (2099); diese Präparate wurden nur unmerklich erregt, Federkiel- oder noch besser Elfenbeinröhren ergaben an seiner Dampfelektrisirmaschine einen elektrisch neutralen Dampfstrahl (2102). Auch bei der Eisreibung scheinen diese Substanzen (wir konnten freilich nur die beiden erstgenannten prüfen) eine Ausnahmestellung einzunehmen, indem sie aus dem Luftbade positiv elektrisch oder neutral oder doch nur schwach negativ elektrisch geladen hervorgingen; jedenfalls war der Unterschied z. B. gegenüber einem Platinstück, welches abwechselnd in dasselbe Bad eingetaucht wurde, auffallend.

Nach Faraday setzen schon äusserst geringe Beimengungen öligter Substanzen die Wassertropfenreibungselektricität stark herab. Wir haben auch bezüglich der Eisreibung nach einem analogen Einflusse gesucht; durch directes Zusetzen von flüssigen Oelen ist derselbe freilich schwer nachzuweisen, da die Oeltröpfchen in der flüssigen Luft sofort zu harten Kugeln erstarren. Indessen ist es nicht unwahrscheinlich, dass die p. 711 u. 713 erwähnten geringen Beimengungen von Maschinenöl den hier studirten Effect beeinträchtigen, sodass man gut thut die Luft erst zu filtriren und ihr dann durch Stehenlassen oder durch Anhauchen oder Einblasen gewöhnlicher Luft den nötigen Eisgehalt zu erteilen.

6. Dadurch, dass das reibende Eis positiv, jeder geriebene Körper aber ebenso stark negativ elektrisch wird, erklären sich einige Nebenerscheinungen, die sonst unverständlich wären. Verbindet man mit dem Elektrometer oder einem empfindlichen Galvanometer unter Erdung des anderen Poles einen Draht, den man in die flüssige Luft eintaucht, so erhält man keinen Ausschlag; reibender, +geladener und geriebener, -geladener

Körper liegen nebeneinander, die Kraftlinien sind in sich geschlossen, freie Spannung kann nicht angezeigt werden. Erst wenn man beide trennt, den Draht heraushebt, oder das Gefäss mit der Luft senkt, zeigt das Elektrometer freie — Spannung an. Ebenso wird kein Ausschlag erhalten, wenn man an das Elektroskop ein Platinschälchen befestigt, in das man flüssige Luft hineingiesst; trotz des heftigsten Siedens zeigt das Instrument keine freie Spannung an. Ordnet man dagegen den Versuch so an, dass man das Schälchen an einem nach unten gebogenen Draht und diesen an das Elektrometer befestigt, und von unten her ein Glas mit flüssiger Luft nähert, sodass das Schälchen eintaucht, so erhält man nach Aufhören des Leidenfrost'schen Phänomens einen Ausschlag, sobald man die Schale mit dem Reibzeug, in diesem Falle den in der Luft schwimmenden Eispartikelchen, senkt.

7. Dieses haben wir dazu benutzt, mit Hülfe der flüssigen Luft gewissermaassen eine *Eiselektrirmaschine* zu construiren: In eine Glasröhre von 1 cm lichter Weite und 10 cm Länge war ein zusammengerolltes amalgamirtes Kupferdrahtnetz von 5 cm Länge eingeschoben. Die Röhre hatte in der Mitte einen seitlichen Ansatz, durch den ein mit dem Netz in leitender Verbindung stehender Draht nach aussen führte. Oben war die Röhre mit einem Gummistopfen verschlossen, durch welchen ein Trichterrohr ins Innere führte; am unteren Ende war sie zu einem engeren Ausflussrohr von 12 cm Länge ausgezogen. Diese Röhre war in einem 4 cm weiten, 14 cm langen Glasrohre derselben Gestalt so befestigt, dass der seitliche Ansatz des kleinen Rohres in den des grossen genau hineinpasste, wodurch es möglich wurde, den Ableitungsdraht völlig isolirt auch durch den so entstehenden Mantel nach aussen zu führen. Der Mantelraum war oben durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die erste, centrale Bohrung ging das erwähnte Trichterrohr zur inneren Röhre; die zweite nahm ein Trichterrohr für die äussere Röhre auf und die dritte Bohrung diente als Abzugsanal für verdampfte Luft. Unten war das Mantelrohr ebenfalls ausgezogen und von solcher Weite, dass das Ausflussrohr der kleineren Röhre eben hindurchging. Ein Stück übergezogenen Gummischlauches dichtete die ineinander sitzenden Röhren ab.

Der Mantelraum war mit Chlorcalciumstücken angefüllt, um alle Feuchtigkeit vom Innenrohr abzuhalten; in ihn wurde vor dem Versuche flüssige Luft gegossen, um den ganzen Apparat auf niedrige Temperatur zu bringen. Wurde nun auch durch das innere Rohr flüssige Luft gegossen, so machte das in ihr mitgeführte Eis beim Passiren des Drahtnetzes dieses negativ elektrisch; die durchgeflossene Luft konnte unten wieder aufgefangen werden. Hier wurde eine dauernde elektrische Erregung erhalten, solange flüssige Luft durch den Apparat floss. Bei dieser Elektrisirmaschine bewegt sich also das Reibzeug, der geriebene Körper bleibt in Ruhe. Jede Mitbeteiligung von flüssigem Wasser war hierbei durch den Trocken- und Kühlmantel ausgeschlossen.

8. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass die genannten Versuche gelegentlich Störungen namentlich bezüglich des Vorzeichens der Ladungen erfahren können und zwar aus einem leicht ersichtlichen Grunde. Verbleiben die durch Reiben positiv gewordenen Eisstückchen in dem Gefässe, so reichern sie sich immer mehr an. Es kann dann geschehen, dass die negative Elektrisirung eines eingetauchten Körpers zurücktritt, und dieser bei der Berührung mit vielen stark positiv geladenen Eisstücken von diesen durch Uebertragung Ladung annimmt und beim Herausziehen daher positiv und nicht negativ geladen erscheint. Dies ist besonders dann der Fall, wenn zerkleinertes Eis in das Luftbad geworfen wird (vgl. § 4). Diese Eisstückchen sind dann beim Zerbrechen durch die Reibung mit dem dazu benutzten Gegenstande so stark positiv elektrisch geworden, dass ihre Ladungen vollkommen den hier in Rede stehenden Effect überdecken können.

9. Durch die im Vorigen beschriebenen Versuche dürfte gezeigt sein, dass *beim Reiben mit vollkommen trockenem, sehr kaltem Eise fast alle Körper, insbesondere die Metalle, stark negativ elektrisch werden*, wogegen das Eis selbst sich allen diesen Körpern gegenüber positiv erregt erweist. Die Untersuchungsmethode mit Hülfe der flüssigen Luft bietet hierbei augenscheinliche Vorteile gegenüber den gewöhnlichen Methoden, die äusserst difficil sind und auch nicht immer übereinstimmende Resultate gewinnen lassen. Vor allem ist wichtig, dass man bei diesem sehr kräftigen Kältemittel den Wasserdampf in ein-

fachster Weise von der Beteiligung auszuschliessen vermag, da der aus der Atmosphäre condensirte Dampf sogleich als Reif auf das Kühlmittel sowohl wie das gekühlte Präparat niederfällt.

Die Erscheinung, dass ein in flüssiger Luft gekühlter Körper stark elektrisch geladen wird, ist bei allen elektrischen Versuchen, bei denen flüssige Luft als Kühlmittel dient, wohl zu beachten!

10. Besonders für einige Fragen der Geophysik und Meteorologie scheint uns das Ergebnis der obigen Versuche von Bedeutung zu sein. Es giebt ausgedehnte Regionen unseres Luftmeeres, in denen die Wasserreibung, der man sonst eine hervorragend wichtige Rolle bei der Entstehung der atmosphärischen Elektricität, insbesondere der Gewitterelektricität, zuschreibt, wohl kaum in Betracht kommt: die höchsten Schichten der Atmosphäre und die Polarregionen. Bekannt ist, dass bei Schneetreiben heftigste elektrische Erregungen in Telegraphenleitungen auftreten, selbst bei so tiefen Temperaturen, dass die Mitbeteiligung von Wasserdampf ausgeschlossen erscheint. Die starken Elektrisirungen, die man auf Bergspitzen beobachtet, wenn ein trockener kalter Wind Eisnadeln gegen den Fels treibt, und die sich häufig in Form von St. Elmsfeuern ausgleichen, ferner die ausgesprochene positive Ladung der höheren Luftschichten bei grosser trockener, starker Winterkälte dürfte mit der Positivität des Eises allen anderen Körpern gegenüber, auf die unsere Versuche hinweisen, zusammenhängen. Denn Veranlassung zu Eisreibung ist in der Atmosphäre immer gegeben. Selbst in unseren Breiten kühlen sich aufsteigende Luftströme von mässigem Dampfgehalte, wie eine einfache Rechnung zeigt, so stark ab, dass sie Höhen, die noch weit unterhalb der höchsten, von Eisnadelchen erfüllten Cirrusschichten liegen, vollkommen trocken erreichen, d. h. mit völlig zu Eis erstarrtem Wassergehalte. Alle diese aufsteigenden Luftströme führen aber grosse Mengen von Staub mit sich. Aehnliches muss in den Polarregionen stattfinden, in welche sich der stauberfüllte Aequatorialstrom hinabsenkt. Aber auch Wolken cosmischen Staubes werden häufig von der Erde durchfahren. Wenn sich diese Staubpartikelchen in den dichteren Schichten der Atmosphäre

auch nur äusserst langsam senken, so setzen sich die Bewegungen in der Atmosphäre doch nach den neuesten Forschungen mit ballons-sondes bis in überraschend grosse Höhen fort, sodass reichliche Gelegenheit zur Reibung dieser Staubpartikelchen mit Eis der Cirrusregion gegeben ist. Da in diesen Höhen der von Hrn. Ph. Lenard¹⁾ entdeckte Einfluss der ultravioletten Strahlung auf die Leitfähigkeit der Gase besonders gross sein muss, so werden sich die durch die Eisreibung geweckten Spannungen schon bei sehr kleinem Potentialgradienten in Form von schwachen Lumineszenzerscheinungen nach Art derjenigen in unseren Entladungsröhren ausgleichen. Vielleicht beruht hierauf die oft beobachtete allgemeine Himmelsphosphoreszenz, die ihren Sitz in den höchsten Schichten des Luftmeeres zu haben scheint; jedenfalls dürfte bei den Polarlichterscheinungen die hier näher studirte Elektrizitätsquelle eine grosse Rolle spielen.

München, Physik. Inst. d. k. techn. Hochsch., Mai 1900.

1) Ph. Lenard, *Ann. d. Phys.* 1. p. 486. 1900.

(Eingegangen 23. Mai 1900.)

3. *Die Triebkraft für die Tonschwingung
in den Labialpfeifen und die Lamellentöne;*
von Victor Hensen.

(Hierzu Taf. V, Figg. 2–19.)

I. Die Labialpfeife.

Während der *Vorgang* des Tönens in Labialpfeifen sehr genau bekannt ist, sind die Ansichten über die *Entstehung* des Tönens noch wenig entwickelt, widerstreiten sich und treffen, wie im Folgenden nachgewiesen wird, nicht ganz zu.

Nach der Wellenlehre der Gebr. Weber¹⁾ würde sich bei Labialpfeifen der Luftstrom in dem Anblasespalt (Fig. 1, *m*) abwechselnd verdünnen und verdichten, nach Analogie eines periodischen Luftzuges, den sie in den damaligen Oefen (wahrscheinlich eine Zugwirkung des Windes auf die damaligen Schornsteine) beobachteten. Der Luftstrom fließt indessen thatsächlich continuirlich aus dem Spalt, wie eine in den Strom gehaltene Flamme ergiebt. Ich habe gezeigt, dass der Ton der Pfeife sofort erlischt, wenn man den Strom pulsirend macht.²⁾ Ich hatte freilich früher der Tonbewegung *an sich* diese Wirkung beigemessen, neuere Untersuchungen zeigen mir indessen, dass das Auslöschen der tönenden Schwingung nur erfolgt, wenn sich neben den Longitudinalschwingungen noch sogenannte *pulsatorische* Bewegungen in der anblasenden Luftlamelle finden. Die Annahme von Weber ist nicht haltbar.

Nach Helmholtz³⁾ hätten wir anzunehmen, dass die Pfeife durch *Resonanz* einen Ton des Geräusches, das an der Schneide entsteht, so sehr verstärke, dass sich daraus der Ton entwickle. Diese Ansicht vertritt auch Strouhal.⁴⁾ Es kann indessen heute keinem Zweifel unterliegen, dass die Labialpfeife selbsttönend ist wie etwa ein angeblasener Resonator, und nicht nur einen etwa vorhandenen Ton nur verstärkt, wie

1) W. Weber's Werke 1. Akustik. 1892.

2) V. Hensen, Zeitschr. f. Biologie 10. p. 32. 1891.

3) H. v. Helmholtz, Lehre von den Tonempfindungen 8. p. 149. 1870.

4) V. Strouhal, Wied. Ann. 5. p. 245. 1878.

ein resonirender Resonator, der vor solchem Schneidengeräusch fast keine Spur von Ton giebt.

Die Erklärung, die jetzt gegeben wird, finde ich am ausführlichsten in Wüllner's Lehrbuch

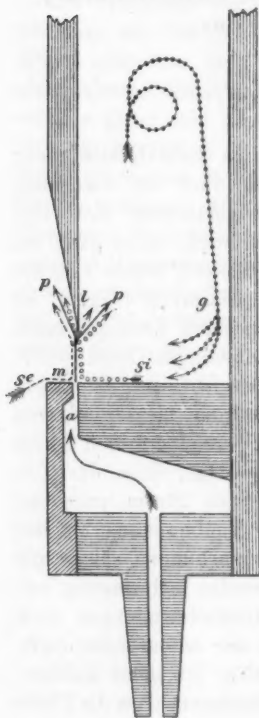


Fig. 1.

Gang der Luftmasse in einer Labialpfeife, diese im Durchschnitt gerechnet. *a* Führungsweg in den Spalt *m*, aus dem die primäre Luftlamelle *p* austritt, und bis zur Schneide *l* verläuft, *se* äußerer, *si* innerer sekundärer Luftstrom, *g* Gegenstrom.

der Experimentalphysik behandelt.¹⁾ Er schreibt (vgl. meine, die seine etwas berichtigende Figur): „Die Bodenplatte der Labialpfeife lässt an der Seitenwand einen Spalt, durch welchen der Luftstrom austritt, um sich an der oberen Lippe *l*, welche die in der Seitenwand gelassene Mundspalte *m* nach oben begrenzt, zu teilen. Durch den teilweise in die Röhre eindringenden Luftstrom wird die in der Röhre zunächst über der Mundspalte befindliche Luft nach oben getrieben und verdichtet. Diese Verdichtung bewirkt, dass die Luft nicht mehr in die Röhre eindringt, sondern nur vorbeistreicht; dadurch dehnt sich die vorher verdichtete Luft wieder aus und kehrt nach unten zurück, worauf dann neue Luft in die Röhre dringt und neue Verdichtung veranlasst. Die Luft erhält also zunächst an der Mundspalte eine hin und her gehende Bewegung.“

Es liegt in dieser, auf Selbsttönen fussenden Erklärung schon ein erheblicher Fortschritt, dennoch erweist sie sich als unmöglich. Die Erklärung geht von der Annahme aus, dass zuerst ein Teil der Luft in die Pfeife hineinblase, verdichtet werde, sich dann wieder rückwärts (warum?) ausdehne und dadurch die Lamelle nach aussen treibe. Danach würde ein

1) A. Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik 18. p. 879. 1895.

primäres Vorbeiblasen das Tönen überhaupt nicht erzeugen können, denn der Rückfluss wäre erst der Erzeuger des Pendulirens der Lamelle. Gut construirte Labialpfeifen der gewöhnlichen Form lassen die Hauptmasse des Luftstromes aussen an der Schneide vorbei gehen und es hat keine Schwierigkeit, eine Pfeife zum Tönen zu bringen, wenn man den Rand der Schneide noch weiter nach innen stellt. Bei sehr tiefen Pfeifen ist solche Stellung sogar vorteilhaft, umgekehrt aber sehr schädlich.

Bedenklicher in dieser Theorie ist folgendes. Ein unter der Wirkung der Schwerkraft stehendes, schwingendes Pendel kommt infolge der Reibung bald zur Ruhe. So müsste auch die pendulirende Luftlamelle bald genug zur Ruhe kommen, und dann in gedackter Pfeife den Druck dauernd erhöhen, in offener Pfeife einen Luftstrom bewirken. Beidem widerspricht das thatsächliche Verhalten.

Den richtigen Weg zur Erklärung zeigt eine Arbeit von Brockmann.¹⁾ Er untersuchte die tönende Luftbewegung in Labialpfeifen mit Hülfe von Gasflammen, die unter sehr vermindertem Druck brannten. Gelegentlich eines Versuches, die Luft in offener Pfeife dazu zu bringen, aus der Endöffnung weder hinaus noch hinein zu strömen, sagt er: „Blasen wir nämlich einen Luftstrom durch die freie Luft, so strömt von den Seiten Luft gegen diesen Strom, die umgebende Luft wird mit fortgerissen. Beim Anblasen der Pfeife findet dasselbe statt.“ Er geht mit keinem Wort weiter auf diese Anziehungskraft der Luftlamelle ein, und *doch liegt in dieser die Bedingung der Tonerzeugung in Hohlräumen durch ein strömendes Luftband.*

Uebrigens hat schon Thomas Young²⁾ diese Anziehung entdeckt, er geht indessen bei seiner Erklärung des Tönens der Labialpfeifen auch nicht auf die Sache ein.

Es liegt mir ob, nachzuweisen, wie die *dauernde* Tongebung sich erklärt. Ich nenne die Wand der Pfeife, an der die Anblaseöffnung liegt, vordere Wand, den aus dem blasenden Spalt austretenden Luftstrom (Fig. 1, *p*) die primäre Lamelle,

1) Brockmann, Wied. Ann. 31. p. 78. 1887.

2) Th. Young, A course of Lectures on natural Philosophy London 1807, Outlines . . . respecting sound and light, 16 January 1800.

den daran verlaufenden Luftstrom aus dem Innern der Pfeife, *s i*, den secundären inneren Strom, den an der hinteren Wand absteigenden Strom *g* den Gegenstrom.

Die Massenbewegung der Luft habe ich mit Hülfe eines Wachsstockes, der durch Druckschwankungen in der Luft nicht beeinflusst wird, in verschiedenen Labialpfeifen mit übereinstimmendem Erfolg geprüft. Die Kerze brennt die Schneide einer tönenden Pfeife nicht an, ich habe mir indessen eine achtfüssige Pfeife mit metallener, verstellbarer Schneide und metallischem Boden, sowie einem grossen Glasfenster gebaut, um bequemer zu beobachten. Steht die Flamme dicht am Boden, so wird sie durch einen secundären inneren Luftstrom stark nach der Lamelle hin gedrückt, ein bewegter Spiegel zeigt, dass sie dabei auf und ab schwingt, die Neigung nach vorn ist ihre *Mittellage*. Aussen an die blasende Lamelle gehalten, weist die Flamme einen starken und gleichmässigen secundären äusseren Luftstrom nach. In die Lamelle selbst eingetaucht, brennt die Flamme in der Wurzel bei nicht zu starkem Blasen einigermaassen gleichmässig, bei starkem Druck beginnt sie auch hier zu pendeln, wenn sie nicht ausweht. An der Schneide teilt sie sich scheinbar in einen nach aussen und einen nach innen brennenden Teil, ihr Bild im bewegten Spiegel weist nach, dass sie hin und her schwingt, wie ja bekannt. Betrachtet man die Flamme mittels bewegtem Spiegel gerade von vorn, so sieht man natürlich nicht dies Penduliren, es zeigt sich indessen, wenigstens bei den tieferen Pfeifen, der Rand der Flamme gezackt. Dies rührt nicht von Obertönen her, die sich übrigens bei Seitenansicht sehr gut erkennen lassen, sondern es kommt daher, dass die äussere Luft in über 8 mm lange Lamellen hinnin schlägt, gleichsam in Spaltenräume derselben. Die Fig. 1 giebt die auf genannte Weise ermittelten Luftströme an. Bohrt man etwas über der Basis der Schneide ein Loch in die Wand der Pfeife, so wird hier die Flamme kräftig nach innen gezogen, was ich für einen Beweis halte, dass die Luft an der Vorderwand der Pfeife rasch nach oben strömt. Das Bemerkenswerteste ist, dass die Flamme an der hinteren Wand in der Pfeife stark nach abwärts gedrückt wird. Die Flamme kann überall in der Pfeife brennen, ohne den Ton zu stören, wenn sie aber hinten

brennt (bei stehender Pfeife), so erlischt der Ton und kehrt erst nach einigen Secunden, ganz leise beginnend, wieder, wenn man die Flamme, die freilich nicht gar zu klein sein darf, fortnimmt. Die Hitze der Flamme macht die Luft aufsteigend und behindert oder vernichtet den Gegenstrom. Da in diesem Falle der Ton aufhört, ist der Gegenstrom für seine Unterhaltung eine der Bedingungen. Da ein Luftstrom von erheblicher Stärke an der Hinterwand hinab, ebenso ein Strom an der Vorderwand nach oben fliesst, sollte man erwarten, dass auch ein Strom quer von vorn nach hinten fließen muss, ein solcher ist indessen nicht nachzuweisen. Es ist möglich, dass ein solcher Strom durch Wirbel, von denen schon Brockmann spricht, verdeckt wird, es kann aber auch die Umkehr unter so spitzem Winkel erfolgen, dass die Flamme ihn deshalb nicht zeigt.

Nach den angegebenen Thatsachen ist der Vorgang, der das Penduliren der Luftlamelle unterhält, folgender. Es gehe, Wüllner's Annahme entsprechend, zuerst ein Teil der Luftlamelle in eine ungedeckte Pfeife. Man kann dann den Vorgang in vier Stadien teilen. 1. Die Luft aus dem untersten Teil der Pfeife wird durch den secundären, inneren Strom nach oben gerissen. Es entsteht der Lamelle gegenüber eine Luftverdünnung, die die Lamelle nach innen hinein biegt. Die Lamelle bläst dann mit ihrer ganzen Dicke eine grosse Luftmasse nach oben zu in die Pfeife hinein, während sie fortfährt unten am Boden zu evacuiren. 2. Die eingepresste Luftmasse kann nicht aus der oberen Mündung des Rohres hinaus, weil, ehe sie dort anlangt, die unten unter ihr entstandene Druckverminderung sie zwingt umzudrehen. Sie schlägt den Weg längs der Rückwand ein, weil an der vorderen Wand die Lamelle noch voll entgegen bläst und evacuirt. 3. Unter Verspätung langt die Luftmasse des Gegenstromes mit periodischen Beschleunigungen am Boden der Pfeife an. Da die Pfeife, Wüllner's Annahme entsprechend, im Beginn mit Luft überfüllt worden ist, entsteht durch den Gegenstrom in jeder Schwingungsperiode eine über Atmosphärendruck hinausgehende Füllung und damit ein so starker Stromstoss und Druck senkrecht gegen die Lamelle, dass sie über die Schneide hinaus nach aussen, also über die ursprüngliche Gleichgewichts-

lage hinaus gedrängt wird. 4. Die Lamelle evacuirt nun den unteren Teil der Pfeife mächtig und bis zu einer gewissen Höhe hinauf nach aussen hin, doch auch dabei bleibt nicht Zeit genug, um die Entleerung bis an die obere Oeffnung zu treiben, wenigstens nicht bei normal gebauten Pfeifen. Die Lamelle hebt dabei den Ueberdruck am unteren Ende auf und kehrt wieder in die Anfangslage zurück.

Der Vorgang verläuft etwas einfacher, wenn die Lamelle im Anfang an der Schneide vorbei bläst, da aber die Schneide absichtlich etwas stumpf gemacht wird, geht immer ein kleiner Anteil der Lamelle horizontal in die Pfeife hinein. Der Ausgleich der Störungen des Gleichgewichtes kann als Folgeerscheinung nicht gleichzeitig mit diesen Störungen eintreten, sondern muss, weil die Luftmassen eine Strecke zu durchlaufen haben, sich merklich verspäten. Daher erfolgt eine übermässige Evacuierung und übermässige Füllung, das Uebermaass ist erfahrungsmässig und verständlicher Weise gross genug, um die Reibung zu compensiren und den schwingenden Zustand zu erhalten.

Die einfache Art, das Penduliren in Perpetuum zu unterhalten, ist gewiss bemerkenswert, dabei bleibt dann noch genug überschüssende Energie in der Luftlamelle, um tönende Molecularschwingungen zu erregen. Wie letztere aus der periodischen Massenbewegung hervorgeht, ist eine andere Frage, der ich nicht direct näher trete. Der Luftstrom in der Pfeife zeugt Transversalschwingungen der Lamelle und diese sind, wie mir scheint, Entwickler der *normal* zu ihnen pendelnden Longitudinalschwingungen — des Tones — in der Pfeife. Rayleigh¹⁾ äussert gelegentlich: die Untersuchung von Tönen, die durch Luftlamellen erzeugt werden, seien für die mathematische Behandlung wegen unserer Unkenntnis über die Art der Wirkung des Windes ungenügend. Insoweit sich diese Aeusserung auf Labialpfeifen bezieht, glaube ich sagen zu können, dass ein Studium des Geschehens in der Lamelle nicht weiter helfen wird. Ich habe den Vorgang analysirt, doch sehe ich mich genötigt mich darauf zu beschränken, weiterhin über das Resultat dieser Arbeit nur die zum Verständnis nötigen

1) Lord Rayleigh, Theorie des Schalles 11. p. 247. 1880.

Befunde anzugeben. Bei diesen Studien traten mir die Erscheinungen, die auftreten, wenn man eine Einlage in die Lamelle legt, als überraschende und unerklärte Verhältnisse lebhaft entgegen. Ich habe den Vorgang klarlegen können und gebe darüber nachfolgende Rechenschaft.

II. Die Lamellentöne.

Strouhal¹⁾ hat die Pfeiftöne untersucht, die beim Hieb einer Gerte in der Luft entstehen. Er glaubt sie auf Reibung zurückführen zu können. Er erklärt, dass er auch den Fall, wenn die Luft tönend an einem festen Körper vorbeistreicht, für ziemlich identisch mit der Tonerzeugung durch Hieb halte, hat indessen den Vorgang nicht weiter untersucht.

Die Mannigfaltigkeit der Klänge und der Tönhöhen, die durch eine feste Einlage in eine Luftlamelle erzeugt werden können, ist sehr gross, es interessirt indessen zunächst die Weise, in welcher dabei diese, im ganzen recht lauten Naturtöne erzeugt werden. Für die Untersuchung habe ich einen in allen Richtungen fein einstellbaren Apparat hergestellt. Seine Beschreibung würde zu weit gehen, statt ihrer biete ich an, den Apparat denen, die ein Interesse daran haben, zur Ansicht zu senden. Es handelt sich um ein Rohr mit zu erweiternder, spaltförmiger, parallelwandiger Oeffnung, über dem beliebige Einlagen, in beliebigen Stellungen und Entfernungen justirt, angebracht werden können.

Wenn man in eine Lamelle von 0,12 bis 2 mm Breite einen Keil oder eine sonstige, nicht vibrirende Fläche einlegt, so entsteht je nach Entfernung von dem Spalt und nach dessen sonstiger Stellung, sowie nach Windstärke ein ganz reiner oder doch von wenig Geräusch begleiteter Klang. Dieser entsteht an oder, genauer gesagt, etwas oberhalb der Schneide. Dabei findet kein Penduliren der Lamelle unterhalb der Schneide statt, wie eine an die Lamelle geführte Flamme mit Sicherheit nachweist. Legt man dünnes Seidenpapier auf die Lamelle unterhalb der Schneide, so erlischt der Ton, legt man das Papier neben die Wand des Keiles, so beginnt es zu vibriren und zu tönen. Wenn man ein in einen Spalt auslaufendes

1) V. Strouhal, l. c.

Rohr mit einer König'schen Gaskapsel vor rotirendem Spiegel verbindet und den Spalt an den Keil anlegt, so sieht man im Spiegel die Klangvibrationen der Flamme. Schiebt man den Spalt bis an die Schneide vor, so hören die Vibrationen auf. Dass sich die umgebende Luft in Molecularschwingungen befindet, kann ein Spaltrohr nicht nachweisen, indessen constatirt dies unser Ohr.

Nach Auffindung des *Ursprungsortes* handelt es sich zunächst um Feststellung der *Entstehungsart* des Klanges. Bläst man mit horizontal liegender Luftlamelle durch die Flamme eines Schnittbrenners, so erhält man bei bestimmten gegenseitigen Lagen heftige Pfeiftöne.¹⁾ Lässt man den Schnitt des Brenners gerade unter der Mündung des Spaltes stehen (Fig. 2 u. 3, Taf. V), so entsteht ein lautes Pfeifen. Die Flamme flackert unvermeidlich etwas hin und her, dementsprechend variiert die Tonhöhe, man hat den Eindruck, als wenn ein Schwein schrie. Der durchblasene Teil der Flamme hat nach aussen einen scharfen Rand, Fig. 2, *Bd*, Taf. V, und zeigt, genauer gesagt, eine blaue Leiste. Dort ist die Stelle der Tonbildung, mit deren Auftreten entsteht, mit deren Verschwinden erlischt der Ton. Wenn der Wind im Gebläse ausgeht, so steigt diese Linie empor, etwa wie der Rand einer sich schliessenden Pultklappe. Die Leiste entspricht der Peripherie der Flamme. Stellt man den Schnitt des Brenners wie in Fig. 4, *Br*, Taf. V, so verschwindet der Ton fast vollständig. Die gelb brennende Flamme breitet sich sowohl dem Luftstrom entgegen bis zum Spalt, als auch jenseits des Schnittes aus, hier sich in knatternde Flammenspitzen auflösend. Ueber dem Schnitt entwickelt sich eine orangene Feuerleiste *o* in blau brennendem Grunde, etwas darunter kann eine rote, hufeisenförmige Linie auftreten, in der man glühende Kohlepartikel rotiren sieht. Schiebt man den Brenner noch weiter nach aussen (Fig. 5, Taf. V), so entwickelt sich an der dem Spalt zugekehrten Seite die blaue Leiste *Bd*, und die Flamme wird wieder laut tönend. Indessen knattern jetzt die Flammenzacken am Aussenrand so

1) In Tyndall's Vorlesungen: Der Schall, p. 300. Braunschweig 1869, findet sich in einer Anmerkung erwähnt, dass Flammen oder unentzündete Gasstrahlen, die sich aneinander „reiben“, Klänge geben können.

heftig, dass dadurch der Ton etwas verdeckt wird. Das Knattern rührt daher, dass die Lamelle in 7 bis 10 mm Abstand von dem Spalt stark auseinander zu strahlen beginnt. Dabei erweist sich die strömende Luft als verdünnt und daher bricht Aussenluft in die Lamelle hinein.

Man erhält auch Töne, wenn man das nicht entzündete Gas gegen die Lamelle strömen lässt, oder wenn man aus einem zweiten Spaltrohr senkrecht gegen die Lamelle Luft bläst. Nach dem Ort, wo die Lamelle getroffen wird, sind die Töne höher oder tiefer. Sie traten bei meinen Versuchen nicht sehr laut hervor, aber ich habe mich auch nicht darum bemüht, sie laut zu machen. Bläst man die zweite Luftlamelle auf die Fläche des Keiles, während die erste gegen dessen Schneide strömt, so erhält man neue tiefere Töne, kommt man der Schneide sehr nahe, so verstärkt sich der vorhandene Ton.

Dementsprechend lag die Annahme nahe, dass die Lamelle durch eine Art Schnürleiste im freien Erguss behindert werde. Daher werde sich die Luft vor der Leiste so lange anstauen, bis deren Widerstand überwunden, bez. die Leiste zersprengt und mit fortgerissen werde. Die angehäuften und gepresste Luft schiesse dann vorwärts und jetzt bilde sich die Leiste von neuem. So entstehe, ähnlich wie an den Stimmbändern, die Periodicität in dem gleichmässigen Fluss der Luft. In dieser Richtung war also die Untersuchung an der Einlage weiter zu führen.

Wird die Einlage (Fig. 6, Taf. V) horizontal gelegt und mit Wasser gefüllt, so hebt sich eine Leiste des Wassers in einiger Entfernung von der scharfen Kante der Einlage in die Höhe, aber die ansteigende Fläche bleibt glatt und ruhig. Weiter fort, auf dem Gipfel des Hügels, entstehen Kräuselungen, die von Tonschwingungen der Luft herrühren müssen. Die feine Linie auf der Fig. 6, Taf. V deutet das Verhalten der Wasserfläche, im Durchschnitt gesehen, an. Weiterhin entwickeln sich auf der bewegten Fläche des Wassers 1 bis 4 Wirbel, die namentlich klar hervortreten, wenn *Lycopodium* auf die Fläche gestreut wird. Es zeigt sich, dass eine Reibung an der Fläche der Einlage ohne Bedeutung ist, da der Ton in gleicher Weise auftritt wenn das Wasser fehlt.

Wenn man die Kante der Flamme eines Schnittbrenners von vorne her in eine bestimmte Entfernung von der tönenden Lamelle bringt, so erhält man, wie der Assistent des Institutes, Hr. Dr. Deetjen zuerst bemerkte, das Bild Fig. 7, Taf. V. Es bildet sich also ein Höcker oder eine Leiste aus, die scheinbar ruhig stehen bleibt, solange die Lamelle tönt. Die Leiste kann ein wenig wandern, doch steht sie in der Regel hart über der Schneide der Einlage. Dieser Vorsprung der Flamme kann nicht die gesuchte Schnürleiste sein, denn das Gas wird hier *herangezogen*, kann also nicht drücken. Die Leiste kann nur verstanden werden als negativer Teil einer in loco zuerst entstehender Welle, die senkrecht gegen die Keilwand anschwingt. Die Vibration geht zu rasch, als dass das Auge eine Bewegung sehen könnte und die positive Welle wird in der leuchtenden Gasmasse unsichtbar.

Zur Analyse der Bildung wurde eine mit total reflectirendem Prisma armirte Stimmgabel von 155,5 Schwingungen benutzt. Es gelang den Lamellentönen mit genügender Annäherung auf 311 Schwingungen einzustellen und jetzt ergab sich das in Fig. 8, Taf. V dargestellte Bild. Die Stimmgabel schwingt parallel mit der laufenden Welle auf und ab und bringt sie dadurch scheinbar zum Stillstand, nach stroboskopischem Princip. Ist der Lamellentön zu hoch, so läuft die Welle nach der Flammenspitze zu, ist er zu niedrig, läuft er umgekehrt.¹⁾ Die erste Welle entsteht dort, wo die er-

1) Für eine normal gegen die Pendelbewegung des Molecüles in einer Welle schwingende Stimmgabel habe ich früher (E. du Bois, Archiv für Physiologie p. 155. 1879) die Vorgänge und das Ansehen der schwingenden Flammen beschrieben. Wenn die Stimmgabel parallel mit dem Fortgang der Wellen schwingt, erläutert sich der Vorgang aus der Fig. 9, Taf. V. Sei A das beobachtende Auge und seien die Punkte 1, 2, 3 auf den Wellengipfeln der Doppeloctave des Stimmgabeltons gelegen, liege in der Mitte zwischen A und B der Spiegel der schwingenden Stimmgabel, der in den Lagen des Anfangs und Endes einer vollen Schwingung, sowie bei $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ und bei Vollendung der halben Schwingung gezeichnet ist. Die Linien seien die Richtungsstrahlen für die Wellenpunkte gleicher Phase und für das Auge. Das Auge projicirt bei Beginn und Vollendung der Schwingung den Punkt 1 nach B, ebenso bei $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ Schwingung den Punkt 2 nach B, endlich nach $\frac{1}{2}$ Schwingung den Punkt 3 nach B. Der Gipfel bleibt also für das Auge ruhig bei B stehen. Die gleiche Construction kann für jeden anderen Punkt

wähnte Leiste sich zeigt. Die Wellenlänge des Tones beträgt nahe 4 mm. Es handelt sich hier also um *Massenschwingungen* — relative Hin- und Herschwingungen — innerhalb der fließenden Luftmasse. *Diese sind hier, wie auch wohl in vielen sonstigen Fällen, Erzeuger der tönenden Molecularschwingungen der Luft.* Ich denke mir die Erregung nach Analogie der Vorgänge auf dem Billard. Trifft eine Elfenbeinkugel tangierend eine zweite, so fliegt diese senkrecht gegen die Bewegungsrichtung der ersten fort, so auch dürften die durch die passirenden Massenwellen getroffenen Moleküle der nebenliegenden Luft gestossen werden und dann elastisch schwingen. Die Flamme zeigt thatsächlich dies Verhalten, und kann nicht selbsttönend werden.

Diese Versuche führen noch immer nicht auf die Entstehungsgeschichte der Periodicität des Lamellenstromes. Eine Luftlamelle, die auf eine feste Wand prallt, prallt nicht etwa von dieser unter irgend einem Winkel zurück, *sondern läuft fernerhin an dieser Wand entlang* und weiter in Richtung der Ebene dieser Wand. Dies zeigt sich, sobald man mit einem Licht die Richtung des Luftstromes aufsucht. An der schrägen Fläche, Fig. 9A, Taf. V geht z. B. die Luft sowohl nach oben, wie nach unten. Bildet man die Lamelle aus Kohlensäure, trockenem Wasserdampf, heisser Luft oder Chloroform (dessen Dampf mit Jod gefärbt werden kann), so sieht man direct die Spaltung der Lamelle und ihren weiteren Verlauf. Uebrigens genügt ein Versuch mit einer Gasflamme, nur dass hier der Abstieg durch die Hitze des Gases etwas behindert wird. *Die Luftlamelle verhält sich also wie die Lamelle einer incompressiblen Flüssigkeit.* Die Mittelebenen der Lamelle haben eine mehrfach grössere Geschwindigkeit, wie die Seitenlamellen, innerhalb wenigstens der hier in Betracht kommenden Entfernungen. Stösst die Lamelle auf eine schräge Ebene, so müssen die Seitenlamellen immer nach ihrer Seite hin umbiegen, selbst wenn sie dabei ihre Stromesrichtung fast völlig umkehren müssten.

der Welle ausgeführt werden. Jede mit dem Stimmgabelton streng harmonische Wellenbewegung kommt zum scheinbaren Stillstand, einerlei ob die Welle steht oder geht. Der Abstand der Gipfel hängt von der Elongation der Stimmgabel ab. Die Länge der Wellen ergiebt sich aus der Länge einer Einlage, die hinter den Wellen liegt und an der man zählen kann, wie viele Wellen sie bedecken.

Stosse eine Lamelle mit $\frac{2}{3}$ ihrer Dicke auf die Fläche einer Einlage, gehe $\frac{1}{3}$ an der Kante der Einlage vorbei, so geht ein Teil der aufprallenden Lamelle als „Transversallamelle“ in die Masse der seitlich vorbei passirenden Luft („Ortholamelle“) hinein und behindert deren Abfluss, bewirkt periodische Bewegungen. Dass dem so ist, lässt sich demonstrieren. Fig. 11, Taf. V stellt einen Doppelspalt vor, von im ganzen 0,5 mm Dicke, er ist so eingerichtet, dass durch den einen CO_2 , durch den anderen Luft geblasen werden kann. Die Einlage *E* ist flach und so gestellt, dass bei bezüglichem Druck weder das eine noch das andere Gas *für sich allein* tönt und dass die CO_2 nur die Fläche trifft, die Luft frei an der Kante vorbeistreicht. Beide Gase zusammen geben einen Ton. Es geht hier eine transversale Kohlensäurelamelle in den Luftstrom hinein; sie ändert sofort ihr, durch totale Reflexion kenntliches Aussehen, sobald der Ton entsteht. Man sieht dann die beiden divergenten Contouren, die die Abbildung zeigt, während vorher die Lamelle sich so zeigte, wie sie rechts von der Einlage gezeichnet ist. Der obere Contour ist die Grenzlinie der stärksten Verdrängung; bei dieser Stellung kann der Wellenbergklumpen der Luft frei entweichen. Der untere Contour giebt die Stellung, durch die der Luft der freie Abfluss am stärksten verlegt ist.

Endlich entsteht die Frage: schwingt die Transversallamelle hin und her, oder wird sie periodisch fortgeweht? Eine directe Antwort würde vielleicht der Schlierenapparat geben, den ich nicht habe; indessen gelingt es auch in anderer Weise, die Frage zu lösen. Es erschien notwendig, beide Lamellen sichtbar zu machen, also gefärbte Gase zu verwenden. Ganz einwandfrei sind die folgenden Versuche wohl nicht, weil Hitze und Verbrennung nicht vermieden wurden, doch sehe ich davon keinen Nachteil. Früher wurde, wie erinnerlich, die Gasflamme mit Luft als *O*-Lamelle durchblasen, man kann aber das Verfahren umkehren, indem man den Luftstrom genügend schwächt. Die Gasflamme wird zur *O*-Lamelle und tönt dann recht gut in beliebiger Tonhöhe, hat aber arge Launen, die ich ihr leider noch nicht ganz ablehren konnte. Die Analyse durch Stimmgabel der sehr ausgezeichneten Schwingungsfiguren war wegen der zu raschen Schwankungen der Tonhöhe nicht befriedigend.

zu machen. Die Flamme ist gelb, bez. blau, die Luft sieht man *vor* der Flamme als farblose Lamelle recht gut, wohl weil der Spalt etwas warm wird, in den blauen Teilen der Flamme glüht, wie ich glaube, der Stickstoff mit *grünblauer* Farbe, im gelben Teil zeigt die *T*-Lamelle keine Farbe.

Es ist paradox, dass man das Gas ohne Störung der Flamme *durchblasen* kann, während doch, wie gezeigt (Fig. 2 bis 5, Taf. V), das Gas an einer Luftlamelle hinkriecht, als wenn diese ein fester Körper wäre. Figg. 10A u. 10B geben die Photographie des Verhaltens beim Durchblasen. Die Luftlamelle geht unmittelbar über dem Loch eines Rundbrenners für sensitive Flamme quer durch den Gasstrom, darüber steht die Flamme in fast unveränderter Höhe. Eine Vergleichung mit Fig. 12, Taf. V, wo höher oben die Flamme halb durchblasen ist und Fig. 18B giebt die Erklärung. Die Geschwindigkeit des Gases und der Luft haben sich so combinirt, dass das Gas in der Diagonale durchgegangen ist, man sieht, dass die durchblasene Flamme dementsprechend *verlegt* worden ist. Die Basis der mit Luft durchblasenen Flamme hat stärker auf die photographische Platte gewirkt, hier leuchtete der mitgerissene Stickstoff. Die Lamelle kann also von dem Gas durchsetzt werden und dabei wird Luft mit fortgerissen. Die Flamme tönt nicht, falls sie ganz durchschnitten worden ist. Mit Luftlamelle kann man den Abstand zwischen Brenner und Flamme nicht sehr viel grösser machen, dagegen wird der Abstand bei Verwendung eines CO_2 -Stromes sehr gross (Fig. 10B, Taf. V). Hier fehlt der Stickstoffrand, die Versetzung der Flamme ist recht stark, namentlich an der langsam fliessenden Flammenperipherie. Die N-Linie fehlt, nur liegt vorn auf der Flamme der blaugrüne, photographisch stark wirkende N-Streifen, der oberen *secundären* Luftlamelle angehörig.

Weiter hinauf angeblasen giebt die Flamme das Bild Fig. 12, Taf. V, wobei sie hoch und rein tönt. Die *T*-Lamelle kann die grössere Geschwindigkeit der mittleren Flammteile nicht überwinden, hier biegt sich daher die Lamelle um. Der Spalt ist von glühendem N umrandet. Das am freien Lauf gehinderte Gas staut sich unter der *T*-Lamelle an und drängt diese in periodischer Bewegung nach oben und zurück. Die Tonbewegung

entsteht durch Verdickung und Verdünnung der *restirenden* *Flammenbrücke*. Man sieht einen dunklen Raum, weil die Rinde der Flamme nur sehr schwach leuchtet und durch den Luftstrom (der freilich warm ist, da man ihn sehen kann) zu stark abgekühlt wird. Entsteht ein Klang, d. h. Knotenpunkte der Obertöne in der schwingenden *T*-Lamelle, so füllt sich der Spaltraum mit schwach leuchtendem Gas, wie Fig. 13, zeigt.

Weiter oben, wenn die Flamme beginnt gelb zu brennen, entsteht ein stehendes Bild, Fig. 14, das den Vorgang am besten erkennen lässt. Man sieht die untere *N*-Grenze der Lamelle schräg in die Gasflamme hinein gehen. Unter dieser Grenze wulstet sich die Gasflamme und geht mit einer Zunge schräg aus der Bahn der Hauptflamme hinaus. Die zweite *N*-Grenze liegt aussen auf der Flamme, parallel mit dieser, also fast vertical. Sie ist weniger gut sichtbar, weil hier die Hitze nur eben genügt, den *N* glühend zu machen. Wenn man, etwa durch Vermehrung des Luftdruckes, die die Obertöne vermehrt, so sieht man, dass die innere *N*-Grenze zu zittern beginnt und sich verdoppelt, das Gleiche sieht man dann auch an der äusseren *N*-Grenze und überzeugt sich dadurch völlig sicher von deren Vorhandensein, sowie von deren Beteiligung an der Schwingung. Der Vorgang ist also der, dass das Gas sich unter der *T*-Lamelle anhäuft, weil es diese nicht genügend durchdringen kann. Mit dem Anwachsen dieser Anhäufung wächst der Druck im Gas und drängt die Lamelle seitwärts fort. Dabei entweicht die im Wulst befindliche Gasmasse als positive Massenwelle und jetzt kehrt die vertical umgebogene *T*-Lamelle wieder in die ursprüngliche Lage zurück. Die Fig. 15, Taf. V giebt das Bild der tönenden Flamme, wenn sie nahe der Spitze angeblasen wird. Der *N* der *T*-Lamelle ist nicht mehr sichtbar, jedoch lässt sich das Bild deuten. Die peripherischen Teile der Flamme strömen so langsam, dass sie ganz durchblasen werden und sich daher unter der *T*-Lamelle bei *W* anhäufen, zugleich als kurze, in der Mitte hinter der Flamme zusammenfliessende Zunge *Z* vorspringend. Der Kern der Flamme scheint unverändert durch die Lamelle hindurch zu gehen und brennt als gerade aufsteigender Flammenteil *F* (Fig. 15) weiter. Die Stimmgabelanalyse ergibt an

ihm nur geringe Einbuchtungen. Zwischen diesen beiden Flammteilen findet eine Vibration statt, hier leuchtet die Flamme bedeutend weniger intensiv. Die Grenze, wo die Luftlamelle sich ganz im Gas verliert, scheint durch die schräge Linie *G* angedeutet zu werden. Je mehr die *T*-Lamelle dem Gasstrom parallel läuft, desto rascher wird ihre Bewegung sein, daraus erklärt sich der schräge Verlauf der Grenze. Der Wulst gegenüber dem Spalt *B*, der nur bei ganz bestimmten Stellen eintritt, erscheint sehr auffallend. Er entspricht der Breite der halben Welle, denn wenn Obertöne entstehen, treten, wie die Stimmgabelanalyse zeigt, *innerhalb* dieses Wulstes entsprechende kleinere Vorbuchtungen auf. Der Wulst findet seine Erklärung in der Fig. 18C, Taf. V, Flamme mit CO_2 durchblasen. Man sieht hier, dass der Kern der Flamme unter ziemlich starker Verschiebung den CO_2 -Strom durchsetzt, dass aber der langsamer fließende Mantel der Flamme von der Lamelle abprallt und sich zunächst unter ihr aufwulstet. Dieselbe Sache bewirkt den vom Flammenmantel gebildeten Vorsprung gegen den *T*-Lamellenstrom in Fig. 15, der bei CO_2 -Strom sogar noch etwas stärker werden kann. Die Vorsprünge oben und unten entsprechen den Schwingungszeiten $\pi/2$ und $3\pi/2$. Dabei bleibt noch unklar, wie sich die *T*-Lamelle in der Luft *vor der Flamme* verhält. Sie wird zwar etwas durch die unsichtbare sekundäre äussere *O*-Lamelle gehoben werden können, aber sicher nur wenig. Aufschluss giebt das Verhalten der Gasflamme zu einer sehr langsam fließenden Wasserlamelle aus hohem Spalt von 0,05 mm Dicke. Das Gas durchsetzt die Lamelle nicht, punzt sie aber erheblich in die Höhe. Von obenher sieht man ein erhabenes Dreieck *mit scharf abwärts gebogenen* Kanten. Die Fläche dieses Dreiecks liegt allerdings parallel den ungestört fließenden Seitenteilen der Lamelle, aber das muss auf der starken Oberflächenspannung des Wassers beruhen und dürfte für die Luftlamelle nicht zutreffen. Also wenn sich Gas unter der *T*-Lamelle anhäuft, ist es für diese nicht gleichgültig, sondern sie wird durch das angehäuften Gas mehr oder weniger scharf *gehoben*.

Dass eine schwingende Transversallamelle und nicht Reibung die Bedingung des Tönens ist, kann nach allen diesen Thatsachen keinem Zweifel unterliegen. Wenn man die Ein-

lage (Fig. 6, Taf. V) mit einem Rand von feinem Seidenpapier versieht, so bringt die dagegen strömende *O*-Lamelle unter Umständen diesen Rand zum Schwingen und Tönen. Dabei wird also die *T*-Lamelle durch einen festen, steifen und wenig elastischen Körper gebildet. Kann eine Luftlamelle gleiche Eigenschaften annehmen? Das scheint nicht möglich, obgleich die Lamelle im Munde der Labialpfeife schwingt. Das Verhalten dürfte folgendes sein. Im Maximum ihrer Elongation nach oben liegt die *T*-Lamelle fast parallel der *O*-Lamelle, letztere ist so verdichtet, dass sie den Druck und Stoss der *T*-Lamelle fast ganz überwindet. Da dann der *O*-Lamelle freier Abfluss gewonnen ist, vermindert sich die Dichte derselben und die *T*-Lamelle gewinnt die Ueberhand und nähert sich mehr und mehr der horizontalen Richtung, kann diese aber nicht ganz erreichen, weil die Stauung in der *O*-Lamelle entsprechend wieder anwächst und schliesslich den Gang der *T*-Lamelle zum Stillstand bringt, weiterhin sie wieder in die Ausgangslage zurücktreibt. Die *T*-Lamelle drückt also fortwährend, wenn auch mit wechselnder Kraft, gegen die *O*-Lamelle. Letztere wechselt gleichfalls fortwährend den Druck, den sie gegen die *T*-Lamelle ausübt, und zwar drückt sie am stärksten, wenn die *T*-Lamelle am schwächsten drückt und umgekehrt, daher muss die Vibration erfolgen. Weshalb sich keine Gleichgewichtslage herstellt, ist nicht ersichtlich. Ich vermute, dass sich die, bei der Labialpfeife besprochene innere, secundäre Lamelle unter der *T*-Lamelle in solcher Gleichgewichtsstellung mehr und mehr anhäufen würde, womit die Ruhestellung verhindert wäre. Vielleicht macht überhaupt die Ungleichheit der Geschwindigkeiten in den Lamellenebenen die Gleichgewichtslage unmöglich.

Damit wäre die Entstehungsgeschichte der Lamellentöne gegeben. Es besteht indessen noch eine Schwierigkeit bezüglich der Tonentstehung bei ganz scharfer Schneide (Fig. 16, Taf. V). Der akustische Eindruck ist dabei übrigens unverändert. Die Transversallamelle kommt in solchem Fall von beiden Seiten des Keiles herunter und beide Lamellen müssen in der Mittellinie aneinander stossen, sodass sie kaum scheinen schwingen zu können. Ich sehe sie nicht, sondern sehe mit CO_2 nur eine bilaterale Verdickung unter der Scheide und

dann an der Seite des Keiles die beiden in der Figur gezeichneten Linien. Mein Doppelspalt war etwas unvollkommen eingerichtet, sodass ich der Sache nicht näher getreten bin. Falls die Frage Interesse erwecken sollte, wird sie voraussichtlich leicht mit dem Schlierenapparat zu erledigen sein.

Es sollen jetzt nur noch einige Thatsachen über die Tongebung der Lamelle mitgeteilt werden. Der Tonbereich umfasst wahrscheinlich alle hörbaren Töne. Die ganz hohen Töne entstehen, wenn man den Spalt möglichst eng (0,12 mm) macht, die Einlage bis auf 0,66 mm nähert und sehr hohen Druck, über 100 mm H_2O giebt. Für die tiefsten Töne macht man den Spalt 2 mm weit, entfernt die Einlage über 17 mm vom Spalt und ermässigt den Winddruck auf 1,5 mm. Dabei werden die sehr tiefen Töne schon etwas stossend, zugleich sehr leise. Die Tonhöhe wird also durch mehrere Factoren beeinflusst. Strouhal hatte bereits bei den Hiebversuchen gefunden, dass sich die Tonhöhen zu einander verhalten, wie die zugehörigen, erzeugenden Geschwindigkeiten eines Stabes in der Luft. Er findet jedoch, dass die Tonhöhen um etwa 1 Proc. rascher zu steigen scheinen, als die Geschwindigkeiten. Ich habe gegen 20 Bestimmungen gemacht, von 3520 Schwingungen mit 46,6 m Geschwindigkeit bis herab zu 466 Schwingungen mit 5,3 m Geschwindigkeit und komme dabei zu dem gleichen Resultate. Die Tonhöhen stiegen im Mittel um 1,66 Proc. rascher als die Geschwindigkeiten. Im Mittel muss die Geschwindigkeit um 10,8 mm verändert werden, um eine Schwingung mehr oder weniger zu erhalten, und zwar um 12 mm für die höheren, um 9,5 mm für die tieferen Tonlagen.

Den Einfluss des Schneidenabstandes von dem Spalt zu der Tonhöhe möge nachfolgende kleine Tabelle erläutern.

Keileinlage.

Tonhöhe	Schneiden- abstand mm	Tonhöhe	Schneiden- abstand mm	Tonhöhe	Schneiden- abstand mm
4096	2,2	1534	6,59	512	15,05
3068	2,6	1024	10,68	384	18,72
2043	3,89	767	11,75	256	24,57

Es kamen mittlerer Druck und Spaltweite zur Verwendung, doch habe ich keine genauen Maasse notirt. Die Tabelle soll nur einen allgemeinen Einblick in das Verhalten gewähren, je nach Druck und Spaltweite ändern sich die Zahlen. Ueberhaupt wird es sehr schwer sein, ganz genaue Zahlen zu erhalten, weil kleine Verschiebungen der Schneide aus der Mittelebene wie kleine Druckschwankungen schon erheblichen Einfluss auf die Tonhöhe gewinnen.

Sehr kleine Veränderungen des Abstandes der Einlage geben schon beträchtliche Unterschiede der Tonhöhen. Zwischen 1024 und 512 Schwingungen genügt, eine Verschiebung von 0,0086 mm um die Tonhöhe um eine Schwingung zu verändern, zwischen 512 und 256 wird eine Verschiebung von 0,037 mm erforderlich. Die Tonhöhen ändern sich nicht einfach der Abnahme der Geschwindigkeit in der Lamelle proportional, denn diese ändert sich in den mittleren Ebenen in einer Strecke bis 8 mm Entfernung nicht, dagegen nimmt auf dieser Strecke die *Dichtigkeit der Luft nicht unerheblich ab*, was gleichfalls für die Tonhöhe in Rechnung zu ziehen ist.

Die Richtung der O-Lamelle wird ziemlich genau festgestellt durch ein Lineal, das zwischen den Wangen des Spaltes festgeklemmt wird, nach dessen Richtung wird dann die Führung der Einlage gestellt. Eine entfernte Gasflamme zeigt an, dass die Lamelle wirklich in Richtung des Lineales verläuft. Hinderlich für die genaue Feststellung der Tonhöhe sind kleine Druckschwankungen je nach Füllung des Balges, ich habe sie bisher nicht völlig beseitigen können.

Bei der Hebung der Einlage entstehen vielerlei *Klänge*: weiche Flötentöne, weicher Pfiff, harter Pfiff, Doppelklänge und Windtöne; daneben oft auch Brausen, Blasen und rasche oder langsame Interferenzen bez. Rauigkeiten. Je nach Druck und Spaltweite gestaltet sich dies verschieden. Bei starkem Druck ändert sich zwar die Tonhöhe, aber der Klang nur wenig und selbst gar nicht. Als Beispiel solcher Klangveränderung sei erwähnt, dass bei Druck von 60 mm Wasser, Spaltweite 0,2 mm mit Keileinlage beim Schneidenabstand von 1,7—20,2 mm 8 Klänge, bei Einlage eines geknickten Keiles (Fig. 11), 120 mm Druck, 0,4 mm Spaltweite, Entfernung von 2,23—25 mm 7 Klänge entstehen. Dem Klangwechsel geht

häufig ein Rauwerden des Tones voraus, dann setzt sehr plötzlich mehr oder weniger stark ein harmonischer Oberton Octave oder Duodecime, ein, während der Grundton laut oder leise mit der Entfernung weiter sinkt. Der Ort solchen Wechsels ist insofern inconstant, als er sich im Sinne der Bewegungsrichtung verschiebt. Als die Einlage z. B. continuirlich vom Spalt entfernt wurde, trat ein erster Klangwechsel in 2,8 mm, bei Annäherung erst bei 2,32 mm Entfernung ein. Die einmal vorhandene Bewegungsform wird, unabhängig von der Tonhöhe, möglichst lange beibehalten.

Bewegung der Einlage *quer* durch die Lamelle führt gleichfalls zu Klangwechsel und Veränderung der Tonhöhe, namentlich bei schwachem Druck. Es waren z. B. Druck 12 mm, Spaltweite 0,4 mm, Abstand der Keilschneide vom Spalt 1,92 mm. Beginn des Klanges etwas vor 0 mm von dort bis 0,01 mm: *cis''*, 0,01—0,27 und mit Rauigkeit bis 0,37 mm: *cis'*, von dort bis 0,78 mm: *fis*, dann *g* mit Schwebungen bis 1,31 mm, dann *fis* bis 1,35 mm, endlich *cis'* bis 1,37 mm, zwischen *fis* und *g* finden sich Uebergänge, sodass hier die Abgrenzung etwas willkürlich ist. Wenn man die Bewegung dann umkehrt, so erhält man zunächst auch an dieser Seite *cis''* und zwar bei 1,62 mm, dieser Ton ist übrigens sehr leise. Es erhält sich also in diesem Falle einmal vorhandene Tonhöhe und Klang länger, als der Lage entspricht, was die Bestimmung des Ortes erschwert.

Bei *cis''* wird die Lamelle nur tangierend gestreift, es macht den Eindruck, als wenn die ja nicht absolut scharfe Schneide als *Fläche* wirke und so eine Transversallamelle in die mitgerissene Luft entsende. Sobald der Ton entsteht, trübt sich indessen auch die benachbarte, sonst glasklare Kohlensäurelamelle. Ich hatte erwartet, dass bei excentrischer Lage des Keiles seine beiden Seiten verschieden hohe Töne geben würden, allein der geknickte Keil ergiebt keine bezüglichen Unterschiede gegen den doppelseitig tönenden Keil, sodass die Geschwindigkeiten an den beiden Keilflächen sich irgendwie ausgleichen dürften.

Der Ton *cis''* ist *stark sensitiv*. Ein leises Knipsen mit den Finger macht ihn sofort in *cis'* — um bestimmte Tonhöhen zu nennen — umschlagend. Die Erfahrung ist wohl

für Töne neu und bildet eine bemerkenswerte, durch Luftstoss auf die Lamelle und aus deren Beharrungsvermögen erklärliche, Parallele zu den sensitiven Flammen, nur dass jene kein Beharrungsvermögen zu besitzen scheinen.

Ich möchte die Ursache des Klanges in besonderen Schwingungsformen der Transversallamelle suchen. Zwei senkrecht aufeinander blasende Luftlamellen geben nicht dieselbe Art von Klang bei den verschiedensten Tönhöhen. Druck und Geschwindigkeit mögen beliebig und unabhängig verändert werden, der Ton bekommt Rauigkeiten, aber keine Klangänderung. Die Leuchtgasflamme (am besten Rundbrenner) giebt Klangwechsel unter verändertem Aussehen und meistens unter Verbreiterung der tönenden Flammenlücke, vgl. Figg. 12 und 13, Taf. V. Zur Erklärung des Vorganges müsste wohl die Structur der Lamelle herbeigezogen werden, weshalb ich auf seine Verfolgung verzichte.

Die Form der Einlage wurde mannigfach modificirt, vgl. Fig. 19, ohne dass Besonderes dabei zur Beobachtung kam. Nimmt man die Einlage breit, so kann an den beiden Kanten ein verschiedener Ton entstehen. Dies war z. B. der Fall in Fig. 17, Taf. V, wo der CO_2 -Strom an beiden Kanten tönte, tiefer an der rechtwinkligen Kante. Im ganzen ist die Neigung, derartiges Doppeltönen zu erzeugen, nicht gross. Nimmt man eine elastische Einlage und kommt diese zum Schwingen, so entstehen Aeolsharfontöne. An einer gerundeten Kante läuft die sich teilende Lamelle in der Art hin, dass sie sich einem Abschnitte des Kreissegmentes anschliesst, dann aber horizontal abstrahlt.

Die Spaltweite habe ich nur wenig über 2 mm bringen dürfen, wenn die Lamelle tonbildend sein sollte. Dies ist auffallend, weil doch der Wind an Einlagen identisch mit gewissen Lamellenklängen sich anhörende Töne giebt. Dies hindert vorläufig daran, die Windtöne mit den Lamellentönen gleich zu setzen.

Die Assistenten des Institutes, Dr. Klein und Dr. Deetjen, haben mir bei den Untersuchungen ausgezeichnet bereitwillig Hülfe geleistet.

Erklärung der Figuren zu Tafel V.

Fig. 2. Schreiende Flamme von oben gesehen. *Spltr* Spaltrohr, *Br* Stellung des Schnittbrenners unter der Spaltöffnung, *G* gelbbrennende Seitenteile der Flamme im Durchschnitt gesehen, *Bd* blau brennender, tönender Rand der Flamme.

Fig. 3. Dieselbe Flamme von vorn gesehen. Das blau-brennende, schreiende Band weiss gezeichnet, daneben die gelb brennenden Seitenteile, die sich in zierlicher Weise winden, dem Luftzuge folgend, ohne doch mit an der Tonbildung beteiligt zu sein.

Fig. 4. Flamme von oben, kaum tönend. *Br* Stellung des Schnittbrenners, von der aus sich die Flamme sowohl dem Luftstrome entgegen nach dem Spalte, als auch mit dem Luftstrome ausbreitet. Erst die Zacken dringen in den Luftstrom ein. *G* gelber Seitenteil, *o* orange Feuerlinie, darunter eine rote Feuerlinie mit glühenden und kreisenden Kohlepartikeln.

Fig. 5. Schreiende Flamme von oben. *Br* Stellung des Brennerschnittes, *Bd* tönendes Band, blau brennend. Die Zacken, gelb brennend, dringen knatternd in die Luftlamelle ein.

Fig. 6. Mit Wasser gefüllte Einlage in die Luftlamelle, die in Richtung des Pfeiles bläst. Dicht an der Schneide ist die Wasseroberfläche glatt, weiterhin entstehen die Wasserbewegungen, die die erste Welle verursacht. (Die Welle liegt an der hinteren Seite der Lamelle weiter von der Schneide entfernt, als an der vorderen Seite.)

Fig. 7. Spalt *A* entsendet die Luftlamelle, die an der Einlage *B* zum Tönen kommt. Die Flamme des Schnittbrenners *S* bildet bei *k* einen Flammenhöcker und wird im ganzen zu der Lamelle hingezogen.

Fig. 8. Stimmgabelanalyse derselben Flamme, die eine Octave höher als die Gabel tönt. Der Höcker *k* erweist sich als die erste Welle, der noch drei andere Massenwellen folgen. Das Spaltrohr im Durchschnitt gezeichnet, dessen optische Verbreiterung daher nicht gezeichnet.

Fig. 9. Construction der optischen Wirkung der parallel mit dem Luftstrom schwingenden Gabel. *A* das Auge, 1, 2,

3 die Welle, $0,1/4$, $1/2$ die Stellungen des schwingenden Spiegels, B die Projection der Welle.

Fig. 10. Nicht tönende, durchblasene Flamme. Fig. 10 A. Gasflamme, durch eine Luftlamelle aus dem rechts stehenden Spalt Sp mit Luft unterblasen. Der Flammenrand über dem Luftstrom stark grünblau leuchtend von glühendem Stickstoff. Die Flamme seitlich vom Lochbrenner verschoben. Fig. 10 B. Dieselbe Flamme von einem Kohlensäurestrom durchblasen. Der Abstand daher sehr gross, der unterblasene Rand nicht glühend, dagegen die Vorderfläche der Flamme von dem secundären Luftstrom aus mit einer Lage von N belegt, die unten am dicksten ist. Sie liegt innerhalb der äusseren Mantelschicht der Flamme.

Fig. 11. Dsp Doppelspalt, E die Einlage, CO_2 -Kohlensäurestrom, aus dem anderen Spalt kommt ein Luftstrom. Die Transversallamelle tönt auf der rechten Seite, auf der linken tönt sie nicht. Schwingende Kohlensäurelamelle. Dsp Doppelspalt, links CO_2 , rechts Luft blasend, E die Einlage. Links nicht schwingende, rechts schwingende T -Lamelle.

Fig. 12. Tönende Flamme. Sp Spaltrohr; davor der Einschnitt in die Flamme, rings von glühendem N ausgekleidet.

Fig. 13. Tönende Flamme, mit stark entwickelten Ober-tönen klingend. Der Flammeneinschnitt etwas leuchtend, der N -Rand breiter und verwaschen.

Fig. 14. Tönende Flamme an der Grenze zwischen der blau und gelb brennenden Lage angeblasen, nach dem Negativ einer Photographie gezeichnet. Schwingungsbereich liegt zwischen den Punkten S . Sp blasender Spalt, w der unter der T -Lamelle entstehende Flammenwulst, Ni glühender N im Inneren der Flamme, innere Grenze der Luftlamelle, Na äussere N -Linie, äussere Grenze der schwingenden Luftlamelle, Die äussere N -Linie beginnt, zum Unterschiede gegen die nicht tönende Flamme, Fig. 10 B, ziemlich hoch über dem Wulst, sich nach oben etwas verstärkend. Es scheint bei Ni eine diffuse Verbindung zwischen der äusseren und der inneren Linie stattzufinden.

Fig. 15. Flamme tönend, im gelben Teil angeblasen. A Brenner, B blasender Spalt, w Wulst unter der T -Lamelle, F senkrecht durchblasener, wenig an der Schwingung be-

teiliger Flammenteil, *L* herausgeblasene Flammzunge, obere Begrenzung des Wulstes, *V* Bereich der Schwingungen, der sich nach oben hin zu verbreitern scheint, *G* eine constant auftretende schräge Linie, die vielleicht als Grenze der ersten Welle anzusehen ist. Sie findet sich auch in der vorigen Figur. In beiden Fällen war die Tonhöhe etwa 160 Schwingungen. Gezeichnet nach dem photographischen Negativ.

Fig. 16. Vor scharfer Keileinlage schwingende CO_2 -Lamelle. *A* blasender Spalt, *B* Keileinlage. Unter dem Keil eine Anschwellung der Lamelle. Die innere Grenze der schwingenden CO_2 -Lamelle ist nicht ganz sicher zu erkennen gewesen.

Fig. 17. Schwingende CO_2 -Lamelle, rechts an der Schneide mit hohem Ton, links mit schwachem tiefen Ton.

Fig. 18 A. Mit CO_2 durchblasene Flamme, nicht tönend. Unterhalb der durchblasenen Lamelle befindet sich eine Wulstung des brennenden Gases der Mantelschicht; hinten sehr stark, vorne etwas fortgeblasen, doch ist sie auch hier oft stärker als ihre Abbildung zeigt. Fig. 18 B. Dieselbe Flamme, in Ruhe brennend.

Fig. 19. Zwei Formen von Einlagen.

(Eingegangen 13. Juni 1900.)

Nachtrag.

Die beiden Thatsachen, dass die Transversallamelle sehr durchlässig ist und dass sie die Ortholamelle absolut reflectiren kann, lassen sich vereinbaren, wenn man die *Divergenz* der Ebenen in der relativ sehr rasch fließenden *T*-Lamelle in Erwägung zieht. Dann wird aber unverständlich, dass die unter der Lamelle angestaute *O*-Lamelle sich zum Teil dem Strom der *T*-Lamelle *entgegen* ausbreitet. Fig. 4. Für diesen Widerspruch in den Thatsachen habe ich noch keine Erklärung gefunden.

4. Ueber das Spectrum des Radium; von C. Runge.

In einem von Hrn. und Frau Curie aus den Rückständen eines Uranpecherzes hergestellten Präparates, welches die merkwürdige Eigenschaft zeigt, Becquerelstrahlen auszusenden, hat Hr. Demarçay¹⁾ die Existenz eines neuen Elementes, „Radium“ genannt, dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass er im Spectrum des Präparates ausser den Baryumlinien eine Anzahl von Linien entdeckte, deren Wellenlängen nicht mit denen anderer bekannter Linien identificirt werden können.

Um eine solche Entscheidung zu treffen, sind Hrn. Demarçay's Wellenlängenbestimmungen aber kaum genau genug. Nach meinen Messungen sind Hrn. Demarçay's Wellenlängen bis zu 0,7 einer Ångström'schen Einheit unsicher. Wenn aber so grosse Fehlergrenzen vorliegen, so wird die Identificirung fast illusorisch. So würde z. B. die Linie 4683,0 nach Demarçay's Messung nur besagen, dass in dem Intervall 4682,3 bis 4683,7 eine Linie liegt. In diesem Intervall liegen nach der Rowland'schen Messung des Sonnenspectrums nicht weniger als sechs Fraunhofer'sche Linien und zwei weitere 4682,295 und 4683,745 schliessen sich unmittelbar an.

Es wird daher nicht für überflüssig gehalten werden, dass ich die von Hrn. Demarçay gefundenen Linien, soweit es mir möglich war, noch einmal mit stärkerer Dispersion als Hr. Demarçay gemessen habe.

Das Präparat, dessen Funkenspectrum ich untersucht habe, verdanke ich der Güte des Hrn. F. Giesel. Der neue Körper ist jedenfalls nur in geringen Spuren vorhanden, da er chemisch bisher nicht mit Sicherheit hat nachgewiesen werden können. Abgesehen von dem vermuteten Radium besteht das Präparat aus Chlorbaryum. Ich habe nur drei unter den von Hrn. Demarçay angegebenen 15 Linien constatiren können. Die

1) E. Demarçay, Compt. rend. 129. p. 717. 1899.

übrigen sind zum Teil nicht zu sehen, zum Teil sind an den betreffenden Stellen zwar Linien zu sehen, sie wurden aber auch im Spectrum von gewöhnlichen Chlorbaryum beobachtet, das kein Radium enthielt. Ich will damit nicht behaupten, dass diese von Hrn. Demarçay gefundenen Linien keine Radiumlinien seien; vielmehr will ich nur sagen, dass es mir nicht gelungen ist, sie als solche zu bestätigen. Es ist wohl möglich, dass Hr. Demarçay das Spectrum in anderer Weise erzeugt hat und dabei in dem Vergleichspectrum des gewöhnlichen Chlorbaryums sich von den Linien, die bei mir an der Stelle der Radiumlinien liegen, befreien konnte.

Der besseren Uebersicht wegen führe ich hier die ganze Liste der von Hrn. Demarçay gemessenen Wellenlängen auf und füge einzelne Bemerkungen hinzu.

Runge		Demarçay		Bemerkungen
Wellenlänge	mittlerer Fehler	Wellenlänge	Intensität	
4826,14	0,06	4826,3	10	
		4726,9	5	auch in gewöhnlichem Chlorbaryum Ba 4726,63 nach Kayser u. Runge
		4699,8	8	auch in gewöhnlichem Chlorbaryum Ba 4700,64 nach Kayser u. Runge
		4692,1	7	auch in gewöhnlichem Chlorbaryum Ba 4691,74 nach Kayser u. Runge
4682,846	0,009	4683,0	14	
		4641,9	4	auch in gewöhnlichem Chlorbaryum
		4627,4	4	auch in gewöhnlichem Chlorbaryum Ba 4628,45 nach Kayser u. Runge
		4600,3	3	auch in gewöhnlichem Chlorbaryum Ba 4600,02 nach Kayser u. Runge
		4533,5	9	nicht zu sehen
		4458,0	3	" " "
		4436,1	8	" " "
		4364,2	3	" " "
		4340,6	12	" " "
3814,591	0,016	3814,7	16	
		3649,6	12	auch in gewöhnlichem Chlorbaryum

Die relativen Intensitäten der drei von mir gemessenen Linien würde ich ungefähr in derselben Weise schätzen, wie Hr. Demarçay. Ich vermute aber, dass seine absoluten Intensitäten grösser gewesen sind. Das würde erklären, warum er Linien gesehen hat, die bei mir nicht erschienen sind. Allerdings sollte ich annehmen, dass die Linien 4340,6, 4436,1, 4533,5, denen er die Intensitäten 12, 8, 9 giebt, bei mir auch hätten erscheinen müssen, da die Linie 4826, der er die Intensität 10 giebt, sehr deutlich ist.

In der zweiten Columnne ist der mittlere Fehler meiner Bestimmungen hinzugefügt. Die erste Linie ist nur in der ersten Ordnung eines Gitters von 1 m Krümmungsradius und etwa 50000 Furchen photographirt. Die zweite und dritte Linie sind auch in der ersten Ordnung eines grossen Gitters von etwa 6 m Krümmungsradius und 110000 Furchen photographirt, die dritte Linie ausserdem noch in der zweiten Ordnung des kleinen Gitters. Die Wellenlängen sind in der bekannten Weise durch Messung der Aufnahmen interpolirt. Dabei dienten zum Teil Baryumlinien, zum Teil Eisenlinien als Normalen. Die Eisenlinien wurden erhalten, indem statt des Platindrahtes ein Eisendraht die aus dem Präparat gebildete Perle trug. Meine Aufnahmen umfassen das Spectrum von 6000—2400 Ångström. Ausserdem wurde das Spectrum im roten Teil mit dem Auge untersucht.

Die drei von mir gemessenen Linien sind nicht unter den von Rowland gemessenen Linien des Sonnenspectrums. 4826,14 fällt zwischen 4825,907 und 4826,554; die zweite Linie 4682,346 fällt zwischen 4682,295 Fe² und 4682,529 Co, die dritte Linie 3814,591 fällt zwischen 3814,500 C und 3814,671 Fe—C. In allen drei Fällen ist die Genauigkeit, mit welcher die Radiumlinien und die Sonnenlinien bestimmt sind, so gross, dass die Abweichungen der Wellenlängen der Radiumlinien von denen der benachbarten Fraunhofer'schen Linien nicht als Beobachtungsfehler aufgefasst werden können.

Die Perle, welche zur Anode gemacht wurde, bildete ich auf den Rat von Hrn. Paschen nicht in der Bunsenflamme, sondern indem ich den Draht, der die Perle aufnehmen sollte, doppelt nahm, mit einer Spiralwindung versah und durch einen elektrischen Strom ins Glühen brachte. Man taucht den

glühenden Draht in das Präparat und kann auf diese Weise sehr viel sparsamer eine Perle bilden als in der Bunsenflamme. Ich habe mit $\frac{1}{10}$ g der Substanz eine ganze Reihe von Aufnahmen des Spectrums und eine ausführliche Durchmusterung des roten Endes ausführen können. Auch während der Aufnahme wurde der Draht elektrisch geglüht und die Perle dadurch erwärmt. Zugleich wurde eine zweite im Stromkreis befindliche Funkenstrecke so regulirt, dass der der Perle gegenüberstehende Draht, der zur Kathode gemacht war, ebenfalls glühend wurde. Man erzielt dadurch ein intensives Spectrum und kann es dahin bringen, dass die Luftlinien verschwinden.

Ich habe das Radiumpräparat auch in ein Geissler'sches Rohr gebracht und im Vacuum erhitzt, um zu sehen, ob ein unbekanntes Gas dabei entweicht. Es bildet sich dann das Chlorspectrum, auch einige Schwefellinien wurden sichtbar. Dagegen zeigten sich keine neuen Linien. Auch ein „Polonium“-Präparat, das ich Hrn. F. Giesel verdanke, habe ich auf dieselbe Weise untersucht, aber mit negativem Resultat. Weder das Spectrum im Geissler'schen Rohr, noch das Funken-spectrum zeigten neue Linien.

Die drei Radiumlinien konnte ich auch in einem Brombaryumpräparat nachweisen, das Hr. de Haen die Güte hatte, mir zur Verfügung zu stellen.

Hannover, Technische Hochschule.

(Eingegangen 11. Juni 1900.)

**5. Weiteres zur Thermodynamik;
von K. v. Wesendonck.**

I. Die Frage, ob in der berühmten Clausius'schen Ungleichung

$$\int \frac{dQ}{T} \equiv 0,$$

wo bekanntlich eine vom arbeitenden System. aufgenommene Wärmemenge positiv zu nehmen ist¹⁾, die absolute Temperatur T als diejenige von Wärmereservoiriren oder als solche von Teilen der Körper, welche den Kreisprocess durchmachen, anzusehen sei, ist leider noch nicht in einer allgemein angenommenen Weise beantwortet worden.²⁾ Wenn man, wie dies Hr. Neumann in seiner so bemerkenswerten Abhandlung³⁾ thut, den Thomson'schen Beweis zur Begründung der betreffenden Ungleichung verwendet, so gelangt man wohl allerdings zu der Annahme, T beziehe sich auf Wärmebehälter. Nach Lord Kelvin verfährt man bekanntlich so, dass man annimmt, zwischen den Wärmespeichern, denen das arbeitende System Wärme entnimmt oder zuführt, seien noch vollkommen reversible sogenannte Carnot'sche Maschinen thätig. Diese kann man, wie Hr. Neumann zeigt, entsprechend Thomson's Vorgange so einrichten, dass alle Wärmereservoirire bis auf eines beim Gesamtprocesse weder an Wärme gewinnen noch verlieren. Würde dann sich bei dem Clausius'schen Ausdruck nicht das Vorzeichen = oder < 0 ergeben, so verlöre der oben erwähnte eine Behälter allein Wärme, und diese

1) Wie die Ungleichung lauten muss, wenn die Temperatur T im arbeitenden Systeme nicht gleichförmig, darüber handeln H. Poincaré, *Thermodynamik*, p. 160. 1893; K. v. Wesendonck, *Wied. Ann.* 67. p. 447. 1899.

2) O. Wiedeburg, *Zeitschr. f. physikal. Chem.* 32. p. 635. 1900 erklärt mit Bestimmtheit T als Temperatur des Reservoirs bez. der Umgebung.

3) C. Neumann, *Ber. der Kgl. sächs. Gesellsch. der Wissensch.* für 1891, math.-phys. Klasse I. p. 75—156.

ginge in Arbeit über, was einem bekannten (Thomson'schen) Grundgesetze widerspricht. Bei dieser Art des Vorgehens spielen nun allerdings die Wärmespeicher eine wesentliche Rolle, nicht aber wenn man die Ungleichung in einer Weise aufstellt, wie dies in Anlehnung an Clausius Ausführungen wohl durchzuführen sein dürfte. Verfasser glaubt dies in einer vor einiger Zeit erschienenen kleinen Arbeit gezeigt zu haben.¹⁾ Die Ersetzung der Clausius'schen Beweisführung durch die Thomson'sche wäre dann aber durchaus nicht als wünschenswert anzusehen, wie Hr. Helm²⁾ es ausspricht. Allerdings kann Verfasser auch der Art nicht unbedingt beistimmen, auf welche Hr. Poincaré den Nachweis zu führen sucht, dass T sich auf Temperaturen des arbeitenden Systems beziehe. Der französische Forscher gelangt nämlich zunächst zu einer von Potier und Pellat vorgeschlagenen Modification des Clausius'schen Theorems³⁾, bei dem die T sich ebenfalls auf die Wärmequellen beziehen.⁴⁾ Wenn dann der Verlauf der Aenderungen derselbe bleibt, falls diese Temperaturen haben, welche von den höchsten und niedrigsten die das arbeitende System zu

1) K. v. Wesendonck, Wied. Ann. 67. p. 444—451. 1899; 69. p. 818. 1899.

2) G. Helm, Energetik p. 98. 1898.

3) Diese lautet: Wenn ein beliebiges System E einen Kreisprocess beliebiger Natur durchläuft, und tauscht es Wärme nur mit den Quellen α , aus, deren absolute Temperatur T_r , dann ist, wenn $+Q_r$ eine von E an α_r abgegebene Wärmemenge bezeichnet,

$$\sum \frac{Q_r}{T_r} \text{ bez. } \int \frac{dQ_r}{T_r} \equiv 0.$$

Die α_r sind bei Poincaré Körper, deren Zustand durch zwei Variable wie p und v bestimmt ist, bei E ist solches nicht nötig. Der Beweis folgt daraus, dass die Entropie des Gesamtsystems (E und die α_r zusammen) zunehmen muss. Hierbei muss man aber bedenken, dass

$$\frac{Q_r}{T_r} \text{ bez. } \frac{dQ_r}{T_r}$$

nur dann eine Entropieänderung darstellt, wenn die α_r eine umkehrbare Aenderung erleiden, so wenn deren Volumina constant bleiben, oder bei unveränderlicher Temperatur der Druck nicht variirt. Doch sehe man wegen gewisser Schwierigkeiten in betreff der Temperatur von Wärmespeichern, Wied. Ann. 67. p. 449—450. 1899.

4) H. Poincaré, Thermodynamik, deutsch von Jäger u. Gumlich p. 156. 1893.

einer gegebenen Zeit besitzt, nur beliebig wenig abweichen, so beweist Poincaré, dass die Clausius'sche Ungleichung nunmehr in der Form gilt

$$\oint \frac{dQ}{T} \equiv 0,$$

wo die Integration sich über alle Elemente des arbeitenden Systems während des Kreisprocesses erstreckt, und T die Temperatur eines Elementes darstellt. Indessen erscheint es Verfasser zweifelhaft, ob man allgemein annehmen könne, ein sehr stürmisch (unter dem Einfluss sehr viel höher und sehr viel niedriger temperirter Wärmespeicher) vor sich gehender Process könne genau in der gleichen Weise verlaufen unter der Einwirkung von Reservoiren, die denjenigen des arbeitenden Systems beliebig nahe kommende Temperaturen besitzen. Denn es möchte Schwierigkeiten bereiten, in beiden Fällen genau gleiche Wärmezufuhren zu erlangen, was ja für einen identischen Verlauf notwendig ist. Solange die allgemeine Berechtigung der bez. Annahme nicht speciell nachgewiesen, liefern daher Poincaré's Ausführungen nur einen Wahrscheinlichkeitsbeweis. Verfasser will es nach wie vor scheinen, als ob alle näheren Betrachtungen über das Verhalten der Wärmereservoire dazu führten anzunehmen, T entspreche in der Ungleichung Temperaturen, welche dem arbeitenden System zukommen, gleichgültig, welches die Temperaturen der Wärmespeicher sind, deren Berücksichtigung in den Beweis nicht gehört.

II. Verfasser hat l. c. p. 822 darauf hingewiesen, dass man bei einer bereits sehr ausgedehnten Klasse von Veränderungen mit Bestimmtheit annehmen könne, N sei positiv auch bei adiabatischen Vorgängen, indem nachweisbar dabei die Entropie wächst. Hr. Wiedeburg weist demgegenüber auf seine Bestimmungen von N hin, indessen vermochte ich eine explicite gegebene Berechnung besagter Grösse nicht aufzufinden. Solche ist leider meines Wissens überhaupt kaum ausgeführt worden¹⁾, und darf ich daher hier wohl etwas näher auf einige Fälle eingehen. Ein Körper, dessen Zustand

1) Speciell mit unserer Frage hat sich E. Carvallo, Journ. de phys. (3) 8. p. 161—165. 1899, befasst. Er findet $N > 0$, wenn ein beliebiger adiabatischer Vorgang durch reversible adiabatische und solche isotherme ersetzt werden kann.

durch Druck und Volumen völlig bestimmt ist, und bei dem nur thermische und mechanische Veränderungen vorkommen sollen, werde adiabatisch unter Ueberdruck comprimirt¹⁾, dabei gelange er vom Volumen V_1 bis zum Volumen V_2 , welches er im schliesslichen Gleichgewichtszustande erfüllen möge. Dann nimmt er auch gegenüber einer isentropischen Aenderung von V_1 bis V_2 gleichsam einen Ueberschuss von Arbeit auf, der ihn, weil schliesslich in Wärme verwandelt, im Endzustand mit einer höheren Temperatur anlangen lassen wird, als dies bei umkehrbarer Ueberführung der Fall sein kann. Wenn aber ein Körper, wie der obige, bei gleichem Volumen eine höhere Temperatur besitzt, so ist seine Entropie grösser. Dehnt sich ferner derselbe von V_1 bis zu V_2 gegen Unterdruck aus, so leistet er weniger Arbeit als bei isentropischer Verwandlung, kühlt sich also auch weniger ab; die von ihm erlangte kinetische Energie geht in Wärme über und seine Endtemperatur ist wieder höher, wenn er bei Volumen V_2 einen Gleichgewichtszustand erreicht als bei reversibler adiabatischer Ueberführung, und seine Entropie hat zugenommen. Nicht umkehrbare mechanische Volumenveränderungen, ob Compression, ob Dilatation, die ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung verlaufen, geben im allgemeinen also stets Entropievermehrung, der keine nachweisbare Verminderung gegenübersteht.

Bei der adiabatisch irreversiblen Ausdehnung eines Gemisches von Wasser und gesättigtem Dampf kann man nach Zeuner's Angaben die Entropieänderung berechnen. In dessen technischer Thermodynamik²⁾ werden zwei Beispiele berechnet, wo die Gewichtseinheit nassen Dampfes von 5 Atm. Druck auf 2 bez. 1 Atm. Druck sich adiabatisch ausdehnt unter Ueberwindung eines äusseren constanten Druckes von 1 Atm. Bedeutet dann x_1 die am Anfange vorhandene Dampfmenge ($1 - x_1$, also die anfängliche Wassermenge), so ist am Ende des adiabatischen Processes die Quantität Dampf

$$x = 0,0645 + 0,9259 x_1 \quad \text{bez.} \quad x = 0,0992 + 0,8645 x_1.$$

1) Vgl. die Ausführungen in Zeuner's Techn. Thermodynamik 1. 8. Aufl. p. 77—79. 1887.

2) G. Zeuner, Technische Thermodynamik 2. p. 112. 1890.

Nun ist die Entropie nach Zeuner (l. c. p. 54)

$$= \text{const.} + \frac{1}{A} + \frac{x r}{A T}$$

und sind die Werte

$$\frac{1}{A} \quad \text{und} \quad \frac{r}{A T}$$

in der Tabelle (l. c. p. 56) zu finden. In unseren Fällen lauten die betreffenden Grössen für den Anfang

$$189,583 + x_1 497,755,$$

für das Ende des Processes

$$156,1 + x \cdot 562,173 \quad \text{und} \quad 132,954 + x \cdot 609,856.$$

Drückt man x durch x_1 aus, so lautet also die Entropieänderung

$$2,777 + 22,761 x_1 \quad \text{bez.} \quad 3,869 + 29,465 x_1,$$

also selbst für $x_1 = 0$ findet noch Zunahme statt, und ferner, wenn dasselbe Gemenge von Dampf und Wasser, dem zu Anfang x_1 entspricht, sich adiabatisch vom Druck gleich 2 Atm. zum Drucke gleich 1 Atm. verändert, wächst noch die Entropie.

Den Fall des Wärmeüberganges zwischen zwei verschieden temperirten, sonst nach aussen völlig isolirten Körpern kann man, wie mir scheint, folgendermaassen streng betrachten in Bezug auf Entropieänderung.¹⁾ Es habe der eine Körper A_1 zuerst durchweg die absolute Temperatur T_1 , der andere, A_2 , ebenso T_2 , wo $T_1 > T_2$ sei. Nach der Berührung habe sich dieser erwärmt von T_2 auf T_2^0 , und sich der erste von T_1 bis zu T_1^0 abgekühlt, wenn wieder zum Schluss gleichmässige Temperatur in jedem der beiden Körper herrscht. Bei vollendetem Wärmeaustausch gilt dann im Grenzfalle $T_1^0 = T_2^0$. Um nun die Entropieänderung zu finden, lassen wir zunächst bei völlig constant gehaltenem Volumen (indem wir der Einfachheit halber sie isotrop annehmen) die beiden Körper die Temperaturen T_1^0 und T_2^0 erreichen. Dabei verliert A_1 die Wärmemenge

$$J_1 = \int \int_{T_1^0}^{T_1} d m c_v d t,$$

1) Vgl. meine Bemerkung: K. v. Wesendonck, Wied. Ann. 67. p. 450. 1899.

wo dm ein Massenelement, dt das Temperaturdifferential und c_v die spezifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet. A_2 gewinnt ebenso

$$\int_{T_1}^{T_2} \int d m' c_v' dt = J_2.$$

Nun ist $J_1 = J_2$. Die Entropie von A_2 nimmt zu um

$$\int_{T_1}^{T_2} \int d m' \frac{c_v' dt}{T} = B_2,$$

die von A_1 verkleinert sich um

$$B_1 = \int_{T_1}^{T_2} \int d m \frac{c_v dt}{T}.$$

Nun bedenke man, dass $J_1 = J_2$, und dass in B_1 im Nenner lauter T stehen, die grösser sind als die T in B_2 , also ist auch $B_1 < B_2$, also im Falle des adiabatischen Wärmeüberganges bei gleichbleibendem Volumen die Entropieänderung $= +B_2 - B_1 =$ positiver Grösse. Nun lasse man A_2 sich umkehrbar isotherm ausdehnen bis zu dem Volumen, das es etwa bei Atmosphärendruck einnimmt. Dazu wird man im allgemeinen Wärme zuführen müssen, was eine weitere Vermehrung der Entropie bedingt, entsprechend tritt bei A_1 eine Verminderung ein. Aber diese beiden Vorgänge dürften kaum einen der oben erhaltenen Vermehrung entgegengesetzt gleichen Wert allgemein ergeben können, dazu müssten ja gewisse Beziehungen zwischen den Bestimmungsgrössen der beiden Körper bestehen, die sich ja wohl auch näher angeben lassen müssten, wovon aber meines Wissens bisher nichts bekannt geworden ist. Da man N wohl nicht als negative Grösse zulassen wollen, so muss man es schon positiv (im allgemeinen) annehmen. Man kann aber bei homogenen isotropen Körpern, die unter constantem normalen Oberflächendruck p stehen, auch, wie mir scheint, einwandfrei folgendermaassen schliessen. Nach Clausius ist die Entropieänderung gegeben in solchem Falle durch

$$\int \int \frac{C_p}{T} dT dm - \int \int \frac{dv}{dT} dp dm.^1)$$

1) C_p gleich spezifische Wärme für constanten Druck p .

Ist nun $p = \text{const}$, also $dp = 0$, so kommt nur das erste Integral in Betracht. Nun gelten die betreffenden Ausdrücke freilich nur für umkehrbare Aenderungen, bei denen keine endlichen Geschwindigkeiten an den Teilchen der betrachteten Körper auftreten dürfen. Die Variationen des Volumens dürfen also eigentlich nur unendlich langsam vor sich gehen. Man kann nun offenbar, indem man nur sehr geringe Berührungsflächen gestattet, oder eine äusserst schlecht leitende Zwischenschicht von verschwindender Masse einführt, den Wärmeausgleich beliebig langsam verlaufen lassen, und so den Einfluss der irreversiblen Vorgänge ad libitum verkleinern. Aber auch ohne so zu verfahren, scheint man mir folgendermaassen schliessen zu dürfen. Welche Bewegungen auch eintreten mögen, sie müssen sich alle wieder in Wärme schliesslich verwandeln und wenn der eine Körper, dessen Masse gleich M_2 , von der Anfangstemperatur T_2 nach eingetretenem Gleichgewicht die gleichmässige Temperatur T_1^0 erlangt hat, so ist die Zunahme an Wärmeenergie durch

$$M_2 \int_{T_2}^{T_1^0} C_p dT = J_2$$

gegeben, wie wenn der Process unendlich langsam verlaufen wäre. Der zweite Körper verliert ebenso

$$M_1 \int_{T_1^0}^{T_1} C_p dT = J_1.$$

Da der ganze Vorgang adiabatisch T_1 ohne alle äussere Einwirkung vor sich gehen soll¹⁾, so kann der eine Körper an Wärme nur auf Kosten des anderen gewinnen, also muss gelten $J_1 = J_2$. Nun ist aber die Entropieänderung jeder der Körper allein durch Anfangs- und Endzustand bestimmt, und man findet so wie früher, dass

$$M_2 \int_{T_2}^{T_1^0} \frac{C_p}{T} dT > M_1 \int_{T_1^0}^{T_1} \frac{C_p}{T} dT,$$

1) Chemische Wärme, etwa solche durch allotrope Umänderungen etc. ist selbstverständlich von der Betrachtung hier ausgeschlossen.

also Zunahme der Entropie statthat. Wie mir scheint, kann auch Strahlung mitwirken ohne an dem Resultat etwas zu ändern.

Carvallo sieht in dem plötzlichen adiabatischen Erstarren einer überschmolzenen Flüssigkeit einen irreversiblen Vorgang, für den sich N als positiv nachweisen lasse, ohne aber näher anzugeben wie. Nur bei Wasser finde ich die nötigen Angaben, um direct die Entropieänderung in diesem Falle einigermaßen berechnen zu können. Clausius¹⁾ giebt dafür die Formel

$$S = S_0 + M \int_{T_0}^T \frac{C}{T} dT + \frac{m q}{T}.$$

M ist die unterkühlte Wassermenge bei der absoluten Temperatur T_0 , $T = \text{ca. } 273^\circ$ der Schmelzpunkt des Eises bei Atmosphärendruck, unter dem der ganze Vorgang vor sich gehe, m die Menge des gebildeten Eises. Diese lässt sich annähernd bestimmen, da beim Erstarren der unterkühlten Flüssigkeit nur so viel Eis entstehen kann, dass sich das Gemenge auf 0° erwärmt. Für T_0 gleich 6° unter 0 erhält man dann aber nur einen sehr kleinen positiven Wert von N , der auch noch mit einiger Unsicherheit behaftet ist. Vielleicht ist aber hierbei die Unterkühlung relativ zu klein geraten, um deutlich die Entropiezunahme zu zeigen.²⁾

Wenn bei einem nach aussen völlig isolirten System durch Vernichtung lebendiger Kraft oder sonstiger mechanischer Energie Körper erwärmt werden, so ist das an sich stets eine Entropievermehrung. Steht dem nun keine Verminderung gegenüber? Wenn die Bewegung, durch welche etwa infolge von Reibung Wärme erzeugt wird, von einem gespannten elastischen Systeme herrührt, so hat man den früher betrachteten Fall eines gegen Unterdruck sich verändernden Körpers

1) R. Clausius, Mech. Wärmetheorie 1. p. 218. 1876.

2) Man kann eventuell, wie mir scheint, den irreversiblen Vorgang des Erstarrens zu einem Kreisprocess ergänzen, indem man adiabatisch durch Druckänderung den Schmelzpunkt umkehrbar auf T_0 erniedrigt, und dann isotherm zu dem Zustande der unterkühlten Flüssigkeit übergeht, ebenfalls auf reversiblen Wege. Doch wären wohl die Bedingungen für die Ausführbarkeit noch näher zu untersuchen.

vor sich, dessen Entropie dabei niemals abnimmt, diejenige des gesamten Vorganges wächst also. Lässt man die Wirkung der Schwere zu, so kann auch ein sinkendes Gewicht die nötige mechanische Energie liefern, wobei bekanntlich eine merkliche Entropieänderung überhaupt nicht eintritt. Ferner wenn durch elektrische Entladungen Körper erwärmt werden (ohne merkliche chemische Veränderungen), so tritt dadurch eine Vermehrung der Entropie ein, der keine Verminderung entgegensteht, da Aenderung des elektrostatischen Potentials keine Variation der Entropie zur Folge hat, ebensowenig ist das der Fall, wenn man etwa durch bewegte Magnete Ströme erzeugt, oder in einem bewegten Körper sogenannte Wirbelströme im Magnetfelde erregt. Die in beiden Fällen eintretende Erwärmung macht aber die Entropie wachsen.

Wenn man die in den eben erörterten Fällen adiabatischer Veränderungen dargethane *Zunahme der im Sinne von Clausius und dessen Nachfolgern definirte Entropie* nicht anerkennen will, so wäre es denn doch sehr wünschenswert direct nachzuweisen, *wo in obigen Schlüssen der Fehler liegt*. Es wäre ja wohl auch möglich, dass eine der Clausius'schen Entropie verwandte Grösse bei allen adiabatischen Processen constant bleibt, und dass ferner *eine solche Grösse zur Darstellung thermischer Vorgänge sich als nützlich erweist. Aber eine klare Scheidung wäre in solchem Falle dringend geboten.*

III. Gegenüber einigen Bemerkungen, welche Hr. Planck die Güte hatte bezüglich meiner kleinen Arbeit zu veröffentlichen, möchte ich mir folgendes auszuführen erlauben. Bei dem heutigen Stande der Dinge *scheint es immer noch vorzuziehen nicht allein auf die Entropielehre den zweiten Wärmesatz zu gründen*, eben weil man noch nicht im stande ist ganz allgemein zu behaupten, man könne von jedem Zustande irgend eines Systems zu jedem anderen auf umkehrbarem Wege gelangen. Dies sollte mit dem Satze: ferner muss eine isentropische Aenderung immer als möglich vorausgesetzt werden etc., angedeutet werden. Betrachtungen wie ich ¹⁾ sie gelegentlich angeführt habe, veranlassten die Bemerkung, dass die betreffende periodisch functionirende Maschine eventuell gar nicht (mechanische)

1) K. v. Wesendonck, Wied. Ann. 69. p. 820. 1899.

Arbeit leiste. Der Satz, dass wenn nur Wärme und mechanische Arbeit in Betracht kommen, diese gleich der algebraischen Summe der zu- und abgeführten Wärmemengen sein muss, ist von Clausius so genügend betont worden, dass ich nicht glaubte, ihn besonders hervorheben zu sollen. Verf. fragte sich, ob Hrn. Planck's Beweis vielleicht weiter führe als der Clausius'sche, fand aber dann, dass er versagen könne, wenn noch anderes Werk als mechanisches von dem Kreisprocess geleistet wird. Während der isentropischen Aenderung kann dem System mechanische Energie zugeführt werden in nicht von vornherein zu bestimmender Menge, wenn gleichzeitig noch andersartige Energie entzogen werden muss, um überhaupt die isentropische Aenderung zu ermöglichen. Und ebenso kann es sein, dass man die besagte Entropieverminderung nur vornehmen kann, wenn auch noch anderes Werk als mechanisches von dem System geleistet wird. *Verfasser hält solche Umstände nicht gerade für wahrscheinlich*, deshalb auch wählte er den Ausdruck: Hrn. Planck's Beweis erscheine *nicht unbedingt plausibel*, aber bei den vielen Spitzfindigkeiten, die man gegen den zweiten Wärmesatz bereits vorgebracht, muss man immerhin wünschen, auch solche wenig naheliegende Fälle beleuchtet zu sehen. Denn dass nicht volle Uebereinstimmung sowohl in *Bezug auf die Resultate wie auf deren Herleitung* bei den verschiedenen Forschern herrscht, das dürfte doch wohl aus den von mir l. c. citirten Arbeiten hervorgehen ¹⁾. Auf solche Meinungsverschiedenheiten hinweisen, nicht ein Urtheil abgeben, sollten die Ausführungen l. c. p. 815. Hier werde noch ein Ausspruch von Hrn. Riecke ²⁾ angeführt, wonach der Begriff der Entropie aus der Betrachtung umkehrbarer Vorgänge hervorgegangen, *nur bei solcher bestimmt definiert, seine Anwendung bei nicht umkehrbaren Processen eine hypothetische sei*. Unter solchen Umständen verdient, wie mir scheint, jede Unklarheit und Unsicherheit in der Beweisführung eingehend beachtet und aufgeklärt zu werden.

Was ferner den von Hrn. Planck für das Entropiedifferential aufgestellten Ausdruck $dU + p dV / T$ anbelangt, so

1) Vgl. auch Gibbs gegen Maxwell, Thermodyn. Studien, p. 63. Leipzig, 1892.

2) E. Riecke, Lehrb. d. Physik 2. p. 399. 1896.

erlaube ich mir zu bemerken, dass wenn man mit Clausius die Entropie als

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dU + dW}{T}$$

für umkehrbare Processe ansieht, dann zu verlangen ist, dass *W* äusseres umkehrbares Werk bedeutet. Nach Clausius und anderen Autoren ist die Darstellung der äusseren Arbeit als $p dv$ nur ein bemerkenswerter Specialfall. Für feste elastische Körper z. B. lautet der Ausdruck für die äussere Arbeit erheblich anders, und dementsprechend auch derjenige für das Entropiedifferential¹⁾. Sollte man mit der Planck'schen Form allgemein auskommen können, so müsste das speciell nachgewiesen werden, sonst scheint mir eine solche Darstellung geradezu geeignet, Zweifel an der Allgemeingeltung der Entropielehre aufkommen zu lassen, und allgemeiner Darlegungen, wie die des Hrn. Voigt in seinem Compendium dürften entschieden den Vorzug verdienen.

1) W. Voigt, *Comp. d. theor. Physik* 1. p. 524—526. 1895.

(Eingegangen 21. Juni 1900.)

**6. Einwirkung einer Funkenstrecke
auf die Entstehung von Röntgenstrahlen;
von A. Winkelmann.**

1. F. Campanile und E. Stromei¹⁾ haben gefunden, dass die Intensität der Röntgenstrahlen durch Einschaltung eines Funkenintervalles zwischen dem positiven Pol des Inductoriums und der Entladungsröhre mit der Funkenstrecke bis zu einem Maximum wächst, bei noch grösserer Funkenlänge dann wieder abnimmt. Ein Funkenintervall zwischen dem negativen Pol des Inductors und der Röhre schädigte den Wirkungsgrad der Röhre; aber nicht alle Röhren verhielten sich gleichmässig.

Röntgen²⁾ beobachtete, dass ein Teslatransformator oder eine vorgeschaltete Funkenstrecke in einer weichen Röntgenröhre intensivere und weniger absorbierbare Strahlen entstehen lässt. Ferner zeigte Röntgen, dass in Röhren, deren Druck so hoch ist (bei Luft bis 3,1 mm Quecksilber, bei Wasserstoff noch mehr), dass in der gewöhnlichen Anordnung keine Röntgenstrahlen entstehen, solche auftreten, wenn man eine Funkenstrecke vorschaltet.

2. Durch eine zufällige Beobachtung wurde ich auf die Wirkung der Funkenstrecke geführt. Eine stark ausgepumpte Röhre (von E. Gundelach in Gehlberg), die im Innern verschiedene fluorescirende Krystalle enthielt, welche durch die Kathodenstrahlen farbig aufleuchteten, hatte eine kleine Undichtigkeit erhalten und zeigte infolge dessen bei dem Durchgang der Elektrizität keine Fluorescenz, sondern nur das bekannte röthliche Lichtband, welches von einer Elektrode zur anderen ging. Sobald aber eine kleine Funkenstrecke an einer der Elektroden auftrat, wurden die Kathodenstrahlen

1) F. Campanile u. E. Stromei, *Nuov. Cim.* **4.** p. 5. 1896; *Beibl.* **20.** p. 908. 1896.

2) W. C. Röntgen, *Wied. Ann.* **64.** p. 29. 1898; *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin* 1897. p. 576.

und damit die Fluoreszenzwirkung sichtbar. Eine ältere Röhre, die sich im physikalischen Institut vorfand und die früher dazu gedient hatte, die geradlinige Ausbreitung der Kathodenstrahlen zu beweisen, hatte wegen des mangelhaften Vacuums keine Röntgenstrahlen gezeigt; diese Röhre zeigte mit vorgeschalteter Funkenstrecke, der Beobachtung Röntgen's entsprechend, ebenfalls deutliche Röntgenstrahlen.

3. Um die Versuche in grösserem Maassstab auszuführen, wurde ein grosser Inductor von 50 cm Schlagweite mit einem Wehnelt'schen Unterbrecher benutzt, der mit 106 Volt betrieben wurde; die mittlere primäre Stromstärke war 17 Amp. Die Funkenstrecken wurden zuerst in der Luft erzeugt; es zeigte sich hierbei, dass, wenn die Funkenstrecke sich als Flamme darstellte, die Wirkung auf die Röntgenröhre schwach war. Erst grössere Funkenstrecken, bis etwa 20 cm, bei denen die

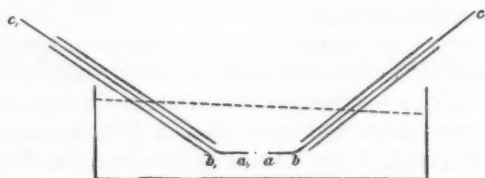


Fig. 1.

einzelnen Funken deutlich zu unterscheiden waren, lieferten kräftige Röntgenstrahlen. Indessen war dann die Funkenentladung unregelmässig. Es wurden deshalb die Funken in Öl erzeugt und hierzu folgende Anordnung getroffen. Ein Glaskasten von 10 cm Höhe, 10 cm Breite, 29 cm Länge, der mit Maschinenöl gefüllt war, stand auf einem Paraffinklotz. In das Öl tauchten die Elektroden ac und $a'c'$, die aus Messingdraht bestanden und in schräger Richtung isolirt aufgestellt waren. Damit der Funke nicht ausserhalb des Oeles überschlug, waren die Elektroden von b bis c , bez. b' bis c' mit einem Ebonitrohr von 5 mm Wandstärke umgeben. Die die Elektroden tragenden Ständer waren verschiebbar, wodurch die Länge der Funkenstrecke variiert werden konnte. Bei den Versuchen wurde je ein solcher Kasten mit den beiden Polen des Inductors verbunden und dann die zu untersuchende Röhre ein-

geschaltet; um die eine oder die andere Funkenstrecke auszu-
schalten, wurde der Kasten bei c und c' durch einen Draht
überbrückt.

4. Es stellte sich heraus, dass der Maximaldruck, bei dem
noch Röntgenstrahlen auftreten, abhängt a) von der Länge
der Funkenstrecke; b) von der Lage dieser Funkenstrecke, ob
sie nämlich zwischen Kathode und Inductor, oder zwischen
Anode und Inductor liegt; c) von der Natur des Gases; d) von
den Dimensionen der Röhre und dem Abstände der Elektroden.

Um die Dimensionen zu variiren, wurden folgende Röhren
untersucht.

Röhre I. Kugelförmig mit cylinderförmigen Ansätzen;
Durchmesser der Kugel 10,5 cm; Abstand der Elektroden
9 cm; Durchmesser der Elektroden 2 cm.

Röhre II wie I. Durchmesser der Kugel 8 cm; Abstand
der Elektroden 0,8 cm; Durchmesser der Elektroden 1 cm.

Röhre III α und III β . Cylinderform. Länge 21 cm;
Durchmesser 3 cm; Abstand der Elektroden bei α 0,5 cm, bei
 β 8 cm; Durchmesser der Elektroden 1,6 cm.

Röhre IV α und IV β . Cylinderform. Länge 22 cm; Durch-
messer 1 cm; Abstand der Elektroden bei α 0,5 cm; bei β
8 cm; Durchmesser der Elektroden 0,7 cm.

Röhre V α und V β . Cylinderform. Ebenso wie IV, nur
war der Durchmesser bloss 0,5 cm.

Beobachtungen.

5. Die Stellung der Röhren im Raume war immer so,
dass die Verbindungslinie von der Kathode zur Anode ver-
tical war und die Kathode unten lag.

Röhre I.

a) *Luft*. Die Röhre zeigt noch bei 1,7 mm Quecksilber-
druck deutlich Röntgenstrahlen, wenn eine Funkenstrecke
passender Länge (etwa 1,5 cm) vorgeschaltet ist. Liegt die
Funkenstrecke zwischen Kathode und Inductionsapparat¹⁾, so

1) Diese Lage soll kurz mit — bezeichnet werden, im Gegensatz
zu der anderen Lage (zwischen Anode und Inductor), die mit + be-
zeichnet wird.

sind die Röntgenstrahlen heller, als wenn die Funkenstrecke zwischen Anode und Inductor liegt. Vermindert man den Druck, so werden die Röntgenstrahlen stärker. Man sieht unterhalb der Kathode (die Kathode lag, wie erwähnt, unten) eine lebhaft Fluorescenz des Glases, die wahrscheinlich macht, dass von hier Röntgenstrahlen ausgehen. Um dies zu prüfen, wurde ein grosser Bleischirm, der in der Mitte eine Oeffnung von 0,7 cm Durchmesser hatte (im Folgenden „Lochschirm“ genannt) in einem Abstand von etwa 10 cm von der Röhre aufgestellt. In dem gleichen Abstände von dem Lochschirm befand sich ein Fluorescenzschirm. Vermindert man den Druck hier auf 0,1 mm, so sieht man auf dem Fluorescenzschirm zwei helle Flecke: der eine rührt von der Anode her, der andere von der oben erwähnten Glasstelle, die unterhalb der Kathode liegt. Um das letztere zu beweisen, wurde ein länglicher Bleistreifen von 2 cm Breite in horizontaler Stellung fast bis zur Berührung an das Rohr gebracht und so gestellt, dass man von der Oeffnung des Lochschirmes aus die Kathode noch sehen konnte, die Röhre unterhalb der Kathode aber von dem Bleistreifen verdeckt wurde. Auf dem Fluorescenzschirm war dann nur der eine Fleck, der von der Anode herrührte, zu sehen. Schob man den Bleistreifen soweit in die Höhe, dass die Kathode, von der Oeffnung des Lochschirmes aus gesehen, verdeckt wurde, so trat der zweite Fleck auf dem Fluorescenzschirm wieder auf. Der Fluorescenzring auf der Glaswand, von dem die Röntgenstrahlen ausgehen, beginnt etwa $\frac{1}{2}$ cm unterhalb der Kathode und erstreckt sich weiter nach unten.

Wird der Gasdruck nur etwas kleiner als 0,1 mm, so verschwindet der zweite Fleck auf dem Fluorescenzschirm und es bleibt nur derjenige übrig, der von der Anode herrührt.

Wird der Gasdruck grösser als 0,1 mm, so wird bald die Erscheinung so schwach, d. h. es geht durch die Oeffnung des Lochschirmes so wenig durch, dass man überhaupt keine Erhellung auf dem Fluorescenzschirm mehr sieht. Nach Fortnahme des Lochschirmes erkennt man aber noch sehr deutlich Röntgenstrahlen und kann auch jetzt noch zeigen, dass diese von zwei räumlich getrennten Stellen des Rohres ausgehen. Bringt man nämlich nach Fortnahme des Lochschirmes den

vorhin schon erwähnten Bleistreifen in die Mitte zwischen Röhre und Fluoreszenzschirm, so sieht man zwei Schattenbilder des Streifens auf dem Schirm; dies lässt sich noch nachweisen bis zu einem Druck von 1,7 mm.

b) *Wasserstoff*. Ersetzt man die Luft durch Wasserstoff, so kann man noch bei 8 mm Druck Röntgenstrahlen wahrnehmen, wenn die Funkenstrecke bei $-$ liegt; liegt die Funkenstrecke bei $+$, so sind keine Röntgenstrahlen sichtbar. Wird der Druck kleiner, als 1,5 mm, so ist auch bei $+$ die Funkenstrecke wirksam. Mit dem Lochschirm untersucht waren zwei helle Flecke sichtbar, von denen der eine von der Anode, der andere von einer Stelle unterhalb der Kathode herrührte; die Erscheinung war also die gleiche, die sich bei der Füllung mit Luft ergeben hatte.

Wie bereits lange durch Goldstein¹⁾ bekannt ist, ist der Vereinigungspunkt der Strahlen, die von einer hohlen Kathode ausgehen, von dem Drucke des Gases und einer vorgeschalteten Funkenstrecke abhängig. Man konnte bei den grossen Drucken (bis 8 mm) sehen, dass der genannte Punkt mit wachsendem Druck näher an die Kathode heranrückte und dass der Abstand von der Kathode bei 8 mm Druck nur noch 1,5 cm war, d. h. bis auf den sechsten Teil herabgedrückt war, der bei sehr kleinem Druck sich ergab. In diesem Falle wird also ein grosser Teil der Kathodenstrahlen nicht die Anode treffen, sondern seitlich vorbeigehen und auf die Glaswand fallen.

Röhre II.

6. Um zu erfahren, ob der Abstand der Elektroden einen Einfluss auf den Druck ausübt, bei dem die Röntgenstrahlen noch auftreten, wurde bei dieser Röhre der Abstand bedeutend verkürzt; er betrug nur 0,8 cm.

a) *Luft*. Bei dem Druck von 2,3 mm waren deutlich Röntgenstrahlen zu sehen, wenn die Funkenstrecke bei $-$ lag, nicht aber, wenn dieselbe bei $+$ lag. Wurde der Druck bis 0,6 mm vermindert, so hat man in beiden Fällen Röntgen-

1) E. Goldstein (Wied. Ann. 12. p. 98. 1881) sagt: „dass die Richtung der von einer concaven Kathode ausgehenden elektrischen Strahlen nicht constant ist, sondern mit der Gasdichte und den durch Einschaltung von Funken veränderten Bedingungen variirt.“

strahlen; sie waren aber heller, wenn die Funkenstrecke bei — lag.

Bei einem Druck von 0,1 mm sah man mit dem Lochschirm untersucht zwei helle Flecke, einen runden, der von der Anode herrührte, und einen länglichen, der in horizontaler Richtung die grösste Ausdehnung hatte, und der von der Glaswand herrührte, die etwa 0,5 cm unterhalb der Kathode lag. Durch einen Bleischirm, der unterhalb der Kathode die Glaswand fast berührt, lässt sich der breite Fleck fortbringen. Aus der grossen Breitenausdehnung dieses Fleckes geht allein schon unzweifelhaft hervor, dass die Strahlen nicht unmittelbar von der Kathode, deren Durchmesser nur 1 cm war, ausgehen können.

b. *Wasserstoff*. Hier waren die Röntgenstrahlen noch deutlich sichtbar bei einem Druck von 8 mm, wenn die Funkenstrecke bei — lag; bei 2 mm Druck wurden sie auch sichtbar, wenn die Funkenstrecke bei + lag. Mit dem Lochschirm untersucht fand man hier die gleichen Resultate, wie oben bei Luft.

Röhren III α und III β .

7) Diese Röhren waren cylinderförmig und sollten den Einfluss der Röhrenweite erkennen lassen. Der Durchmesser war 3 cm; bei der Röhre α war der Elektrodenabstand 0,5 cm, bei β 8 cm.

a) *Luft*. Die Röhre α zeigte bei 6,4 mm Druck deutliche Wirkungen, wenn die Funkenstrecke bei — lag; die Röhre β reichte im Druck nicht soweit, da bei 3 mm noch keine Röntgenstrahlen sichtbar waren, erst bei 1,5 mm wurden sie wahrgenommen. Mit dem Lochschirm untersucht, zeigte die Röhre α bei einem Druck von 0,3 mm nur einen Fleck; die Röhre β zeigte dagegen, dem grösseren Abstand der Elektroden entsprechend, bei dem gleichen Druck zwei getrennte Flecke, deren Helligkeit wenig verschieden war.

b) *Wasserstoff*. Die Drucke, bei denen die Röntgenstrahlen sichtbar waren, sind hier für beide Röhren fast gleich, für α bei 13 mm, für β bei 11 mm.

Mit dem Lochschirm untersucht zeigte auch die Röhre α bei einem Druck von 0,1 mm zwei Flecke, deren Abstand

grösser ist, als dem Elektrodenabstand entspricht; der Kathodenfleck rührt von einer Glasstelle her, die unterhalb der Kathode liegt. Die Röhre β zeigt bei 0,7 mm zwei Flecke, deren Helligkeitsdifferenz gering ist. Ausserdem sieht man eine schwache, helle Verbindung der beiden Flecke; hieraus geht hervor, dass der ganze zwischen Anode und Kathode gelegene Röhrenteil schwache Röntgenstrahlen aussendet.

c) *Kohlensäure*. Dieses Gas liefert ganz ähnliche Resultate wie Luft. Bei 6,3 mm Druck zeigt die Röhre α noch Röntgenstrahlen, die Röhre β bei 2,2 mm noch nicht, wohl aber bei 1,3 mm.

Röhren IV α und IV β .

8. Da die Röhren III einen bedeutend höheren Druck zulassen als die früheren weiteren Röhren, wurde der Querschnitt der Röhren noch weiter vermindert. Die Röhren IV waren ebenso wie III cylinderförmig und hatten einen Durchmesser von 1 cm.

a) *Luft*. Beide Röhren, α und β , die sich nur durch den Abstand der Elektroden unterscheiden, zeigten bei einem Druck von 4,3 mm deutliche Röntgenstrahlen, wenn die Funkenstrecke bei — lag. Bei dem etwas grösseren Druck von 4,6 mm war die Wirkung schon sehr gering; es haben also bei der kritischen Stelle schon kleine Druckänderungen einen bedeutenden Einfluss.



Fig. 2.

b) *Wasserstoff*. Hier verhielten sich die beiden Röhren α und β verschieden. Während die Röhre α mit dem kleinen Elektrodenabstand bis 16 mm Druck Röntgenstrahlen nachweisen liess, konnte man bei der Röhre β mit dem grossen Elektrodenabstand von 8 cm noch bei einem Druck von 30 mm Röntgenstrahlen sehen.

Untersucht man die Röhre β mit dem Lochschirm (4 mm Oeffnung), so sieht man bei 0,3 mm Druck zwei Flecke auf dem Fluoreszenzschirm. Der Fleck, der durch die Anode erzeugt wird, ist schärfer und heller, als der andere, der sich auf etwa die halbe Entfernung nach der Anode fortsetzt. Vgl. Fig. 2. Wenn statt Wasserstoff Luft eingeführt wird, ist die Erscheinung fast dieselbe.

c) *Kohlensäure*. Die Erscheinungen und Druckgrenzen sind fast dieselben wie bei Luft.

Röhren $V\alpha$ und $V\beta$.

9. Diese Röhren hatten nur einen Durchmesser von 0,5 cm, der Elektrodenabstand war bei der Röhre α 0,5 cm, bei der Röhre β 8 cm.

a) *Luft*. Bei der Röhre α konnten noch bei 8,7 mm Druck, und bei der Röhre β noch bei 10 mm Röntgenstrahlen gesehen werden. Der Maximaldruck liegt hier also höher, wie bei den früheren Röhren.

b) *Wasserstoff*. Die Erwartung, dass man auch hier den Druck noch weiter steigern könnte, wurde nicht erfüllt. Die Röhre α liess einen Druck von 14 mm, die Röhre β einen solchen von 12 mm zu, während die Röhre $IV\beta$ noch bei 30 mm Röntgenstrahlen gezeigt hatte.

Der Einfluss der Lage der Funkenstrecke war auch hier übereinstimmend mit dem Resultat, das mit den früheren Röhren gefunden wurde. Bei dem höchsten Druck sieht man nur dann Röntgenstrahlen, wenn die Funkenstrecke bei — liegt; wird der Druck kleiner, so lassen sich auch bei der + Lage schwache Röntgenstrahlen beobachten. Die Differenz in der Stärke der Röntgenstrahlen bei der + und — Lage wird mit abnehmendem Druck kleiner; für den vorliegenden Fall war bei 2 mm Druck ein Unterschied nicht mehr zu erkennen.

Röhre VI.

10. Um zu untersuchen, wie die Erscheinungen sich gestalten, wenn man zwei gleiche hohle Elektroden anwendet, wurde eine kugelförmige Röhre benutzt, deren Durchmesser 7,5 cm war. Der Abstand der Elektroden war 6,5 cm, der Durchmesser derselben 2,5 cm (vgl. Fig. 3).

Luft. Zwischen dem Fluoreszenzschirm und der Röhre wurde der mehrfach benutzte Bleistreifen horizontal so aufgestellt, dass er zu den Elektroden symmetrisch stand. Man sah dann bei 1,5 mm Druck zwei Schatten, deren Helligkeit wechselte, zuweilen war der obere, zuweilen der untere Schatten der dunklere. Die Lage der Funkenstrecke war dauernd

bei —. Bei einem Druck von 0,5 mm lag der dunklere Schatten oben, d. h. die Strahlen, die unterhalb der Kathode entstehen, wirken stärker auf den Fluoreszenzschirm, als jene, die von der Anode ausgehen. Die zuerst genannten Strahlen, die unterhalb der Kathode von der Glaswand ausgehen, rühren von der Kathode selbst her. Dass sie nicht von der Anode kommen, folgt daraus, dass auch jene Orte der Glaswand diese Strahlen aussenden, die durch die Kathode gegenüber den Anodenstrahlen verdeckt sind. Man könnte noch annehmen, dass die Röntgenstrahlen, die von der Anode ausgehen, die Kathodenfläche durchdringen und so auf die Glaswand fallen. Dieser Einwand lässt sich durch den Versuch mit dem Bleistreifen widerlegen. Würden die Strahlen von der Anode ausgehen, so müsste bei geeigneter Stellung des Streifens sich ein durch diese Strahlen entstehender deutlicher Schatten nachweisen lassen, was nicht der Fall ist. Es folgt also, dass bei gewissen Drucken die Kathodenfläche nach zwei entgegengesetzten Richtungen Strahlen aussenden kann.

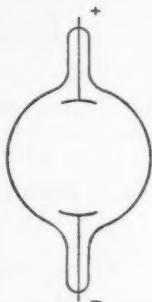


Fig. 3.

Wird der Druck kleiner als 0,5 mm, so kehrt sich das Intensitätsverhältnis der Schatten um, und bei 0,1 mm konnte man den oberen Schatten des Bleistreifens nicht mehr wahrnehmen; die oben genannten Strahlen, die von der Kathode nach unten hin verliefen, waren bei 0,1 mm Druck also verschwunden, oder genauer ausgedrückt, nicht mehr nachweisbar.

Eine interessante Beobachtung wurde gemacht, als die Röhre soweit ausgepumpt war, dass sie auch ohne Funkenstrecke deutliche Röntgenstrahlen zeigte. Nach Entfernung des Bleistreifens zeigte der Fluoreszenzschirm drei verschiedene Helligkeitsgebiete, die in horizontaler Richtung aneinander grenzten (Fig. 4). Die Reihenfolge der Helligkeit war *A, C, B*, sodass *A* am hellsten war und *B* am dunkelsten. *B* stellte sich als Schatten zwischen *A* und *C* dar. Die Erklärung ergibt sich leicht. Die Strahlen, die von der Kathode kommen, gehen zum Teil an der Anode *a* (Fig. 5) vorbei und erregen bei *rr* auf dem Glase einen Fluoreszenzring, von dem Röntgen-

strahlen ausgehen. Der hellste Teil *A* rührt von den Strahlen her, die von der Anode *a* ausgehen; der Teil *C* erhält die Strahlen, die von dem Ringe *rr* ausgehen, ebenso *B*;

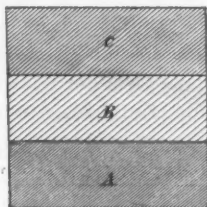


Fig. 4.

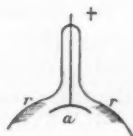


Fig. 5.

dass letzteres weniger hell ist als *C*, rührt daher, dass die hohlkugelförmig gebogene Anode *a* selbst als Schirm wirkt und einen Teil der Strahlen von *rr* auffängt; *B* ist also das Schattenbild der Anode *a*.

Resultate.

11. Bei Vorschaltung einer Funkenstrecke lassen sich, wie schon früher beobachtet¹⁾ bei höheren Gasdrucken Röntgenstrahlen erzielen. Der Maximaldruck, bei dem noch solche Strahlen auftreten, hängt ab:

a) von der Länge der Funkenstrecke. Dieselbe wurde unter Oel erzeugt; die Länge variierte zwischen 1 und 2 cm. Es wurde bei jedem Versuch die günstigste Länge der Funkenstrecke ermittelt und benutzt.

b) von der Lage der Funkenstrecke. Bei den höchsten Drucken sieht man nur dann Röntgenstrahlen, wenn die Funkenstrecke zwischen Kathode und Inductor liegt. Wird der Gasdruck kleiner, so lassen sich auch Röntgenstrahlen wahrnehmen, wenn die Funkenstrecke zwischen Anode und Inductor liegt; die Röntgenstrahlen sind aber in diesem Falle schwächer. Bei weiter abnehmendem Druck wird die Intensitätsdifferenz der Röntgenstrahlen für die eine oder andere Lage der Funkenstrecke immer kleiner, bis sie zuletzt ganz verschwindet.

c) von der Natur des eingeschlossenen Gases. Es wurden Luft, Wasserstoff und Kohlensäure untersucht. Unter sonst

1) Vgl. die Einleitung dieser Arbeit.

gleichen Umständen liess Wasserstoff immer einen grösseren Druck zu, als die beiden anderen Gase. Der Unterschied variiert aber mit den Dimensionen der Röhre ganz bedeutend; das Verhältnis der Maximaldrucke von Wasserstoff und Luft lag zwischen 7,0 und 1,2. Die beiden Gase, Luft und Kohlensäure, zeigen nur einen sehr geringen Unterschied, und zwar in dem Sinne, dass Luft einen etwas grösseren Druck als Kohlensäure gestattet.

d) von den Dimensionen der Röhre. Je enger die Röhre ist, um so grösser wird im allgemeinen (aber nicht ausnahmslos) der zulässige Maximaldruck. — *Bei Luft konnte man in der engsten Röhre (0,5 cm Durchmesser) bis zu einem Druck von 10 mm Quecksilber ansteigen.* — Beim Wasserstoff lag dagegen der Maximaldruck schon bei einem Röhrendurchmesser von 1 cm, *er war hier 30 mm Quecksilber.* Die engere Röhre von 0,5 cm Durchmesser gestattete bloss einen Druck von 14 mm. — Der Abstand der Elektroden ist bei weiten, kugelförmigen Röhren (innerhalb der Grenzen 9 cm und 0,8 cm für den Elektrodenabstand) ohne nennenswerten Einfluss. Werden die Röhren enger, so tritt der Einfluss des Elektrodenabstandes deutlich auf, ohne aber bei weiterer Abnahme des Durchmessers sich gleichmässig zu verhalten. — Für Luft (Kohlensäure verhält sich ganz ähnlich) findet man bei 3 cm Durchmesser einen kleinen Elektrodenabstand (0,5 cm) günstiger, als einen grossen (8 cm), bei 1 cm Durchmesser wurde ein Unterschied nicht constatirt; bei 0,5 cm Durchmesser hat sich das Verhältnis umgekehrt, indem hier der kleine Elektrodenabstand *ungünstiger* war, als der grosse. — Für Wasserstoff hat man bei 3 cm Durchmesser ähnliche Verhältnisse, wie für Luft; nur ist der Einfluss des Elektrodenabstandes viel kleiner. Bei 1 cm Durchmesser ist der grosse Elektrodenabstand entschieden günstiger; bei 0,5 cm Durchmesser ist der Einfluss des Elektrodenabstandes gering. Die Umkehr des Einflusses des Elektrodenabstandes, die für Luft erst bei 0,5 cm Durchmesser eintrat, zeigt sich also für Wasserstoff schon bei einem grösseren (1 cm) Durchmesser.

Jena, Juni 1900.

(Eingegangen 23. Juni 1900.)

**7. Ueber den Potentialfall
und die Dissociation in Flammengasen;
von Erich Marx.**

§ 1.

Der Inhalt der folgenden Mitteilungen ist von mir zum Teil schon früher¹⁾ publicirt worden. Eine den dortigen Schlüssen zu Grunde gelegte Voraussetzung zeigte sich jedoch nicht durchweg für die angestellten Betrachtungen erfüllt; soweit dies der Fall, ist dies in vorliegender Bearbeitung richtig gestellt.

S. Arrhenius hat in einer eingehenden Untersuchung²⁾ über die „Elektricitätsleitung durch heisse Salzdämpfe“ nachgewiesen, dass die Flammenleitung durch Ionen erfolgt, die identisch mit denen der Elektrolyse sind. Diese Arbeit fand eine Bestätigung durch die neuerdings erschienene Untersuchung der Herren Smithells, Wilson und Dawson.³⁾

Der wesentlichste Unterschied zwischen der Flammenleitung und der wässriger Lösungen besteht in der Abweichung vom Ohm'schen Gesetz. Nur bis zu etwa 0,1 Volt ist dieses gültig. Der Grund der Abweichung wird sowohl von Arrhenius als bereits früher von Giese⁴⁾ darin gesucht, dass nicht die Grundannahme des Ohm'schen Gesetzes, die Proportionalität zwischen Kraft und Geschwindigkeit, bereits bei geringen elektromotorischen Kräften aufhört, sondern dass die geringe Ionenconcentration das Einsetzen des Sättigungsstromes schon

1) E. Marx, Göttinger Nachr. 1900. p. 34.

2) S. Arrhenius, Wied. Ann. 42. 1891.

3) A. Smithells, H. M. Dawson u. H. A. Wilson, Phil. Trans. Roy. Soc. of London 193. 1899.

4) W. Giese, Wied. Ann. 17. p. 256. 1882.

bei geringer elektromotorischer Kraft bewirkt. Wir bezeichnen mit Giese diese Abweichung vom Ohm'schen Gesetze als „scheinbare“. Ist die Grundannahme des Ohm'schen Gesetzes nicht erfüllt, so nennen wir die Abweichung „wahre“ Abweichung.

Vorliegende Untersuchung bezweckt über einige Fragen, welche sich bei Untersuchung der Flammenleitung im Magnetfelde ergaben, durch Messung des Potentialgefälles in der Flamme, und Feststellung der Grenze zwischen wahrer und scheinbarer Abweichung vom Ohm'schen Gesetze Aufklärung zu erlangen.

§ 2.

Bevor des näheren auf die Beschreibung des Apparates eingegangen wird, ist auch hier zur Begründung der gewählten Anordnung zu betonen: *Diese ist veranlasst durch eine Untersuchung der Flammenleitung im Magnetfelde.*

Die Grösse des Halleffectes lässt sich aus den in Bezug auf die Grössenordnung richtigen Werten der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in Flammengasen, wie sie von Arrhenius¹⁾ und Hrn. H. A. Wilson²⁾ bestimmt wurden, und wie sie sich auch aus dieser Untersuchung auf ganz anderem Wege ergibt, berechnen. Während der Untersuchung wurden wir auf Erscheinungen geführt, die zeigten, dass die stets vertretene Ansicht, dass wahre Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze erst bei sehr hohen elektromotorischen Kräften in Flammengasen auftreten, nicht richtig sein könne; nur so war erklärbar, dass der erreichte Effect stets weit hinter dem berechneten zurückblieb. Wie der Halleffect in der aus obigen Componenten zu erwartenden Grössenordnung erreichbar ist, wird an anderer Stelle gezeigt; hier dient uns am Schlusse der Abhandlung die Umkehr des Effectes als experimenteller Beleg des Auftretens von Beschleunigungen bei geringen elektromotorischen Kräften, deren Existenz sich auch theoretisch aus einfachen Rechnungen ergibt.

1) S. Arrhenius, l. c.

2) H. A. Wilson, Phil. Trans. Roy. Soc. of London April 1899.

§ 3. Beschreibung der Apparate.

1. Apparat zur Erreichung eines Luftdruckes von etwa $\frac{1}{10}$ Atm., der auf $\frac{1}{10}$ Proc. constant ist.

Die bisher angegebenen Apparate bedienen sich entweder aussergewöhnlicher Mittel, wie Dampfpumpen etc., oder reichen nicht aus, wenn der Wasserdruck, der die Luftpumpe speist, nicht von beträchtlicher Grösse und Constanz ist. Unsere

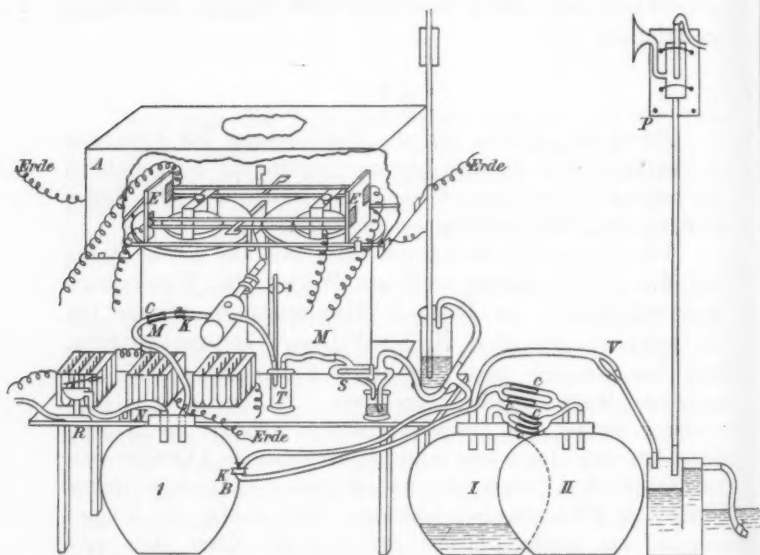


Fig. 1.

Construction erfüllt obige Forderung noch etwa 15 Sekunden nach vollständigem Aussetzen des Wasserzuflusses und lässt sich sofort in jedem Laboratorium herstellen.

Constructionsprincip (vgl. Fig. 1). In einen Ballon I gelangt durch ein Ventil *V* aus Glasrohr und Gummischlauch Luft von einer Wasserluftpumpe *P*. Der Ballon I communicirt durch Capillaren mit einem Ballon II. Die Capillaren sind so eng, dass stets Ueberdruck in I herrscht. Ist einmal ein bestimmter Druck in I erreicht, so kann dieser beträchtlich

schwanken, ohne dass die durch die Capillaren austretende Luftmenge sich wesentlich ändert. Hiernach ist die Fig. 1 verständlich.

S ist ein Gouy'scher Zerstäuber¹⁾, der mit Ballon II ebenfalls durch Capillaren in Verbindung steht, *T* dient zum Abtropfen condensirten Salzstaubes. *K* sind Klemmen, *K*₂ wird vom Galvanometerfernrohr aus regulirt.

2. Gaszufuhr und Brenner.

Die Gaszufuhr erfolgt durch den Membranregulator *R*, durch Ballon I, die Capillare *C* und Klemme *K*. *B* ist der

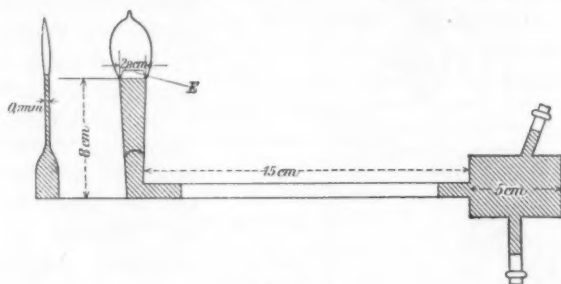


Fig. 2.

Schnittbrenner aus Messing und Glas (Fig. 2). Die innere Oeffnung am Fusse der Flamme ist 0,7 mm. *E* bezeichnet die Grenze des kalten Gases.

3. Elektrodenhalter und Elektroden.

Der Elektrodenhalter ist aus Fig. 1 verständlich. *E* sind Holzklötze, die Eboniteinlagen sind schraffirt. Diese isoliren Kupferstreifen, welche Nonien halten (Fig. 3). Die Elektroden bestehen aus Netzen; das obere mit Maschen von 0,3 mm², das untere mit solchen von etwa 3 mm². Das Elektrodengestell ist so eingerichtet, dass durch die horizontalen Nonien die Mittelebene der Klötze geht.

In Fig. 1 ist *A* ein Asbestkasten. Diese Apparate sind an einem Faraday'schen Magnet montirt, dessen Pole für diese Untersuchung entfernt waren.

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) 18. Nr. 23. 1879.

4. Messapparate.

Da die Messungen, die in Kiel in ausserordentlich primitiver Weise begonnen sind, teilweise verwertet wurden, wird stets angegeben, mit welchem Instrumente gearbeitet wurde.

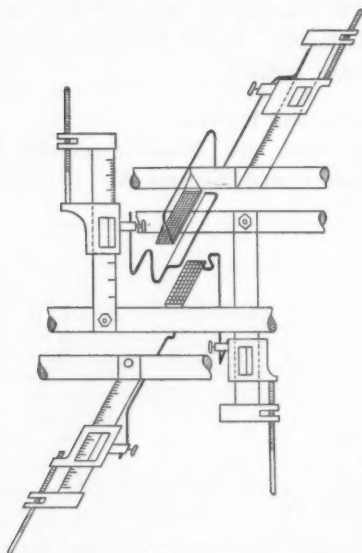


Fig. 3.

In Kiel stand mir in Ermangelung eines empfindlichen Galvanometers zu diesen Untersuchungen ein Schweiger'scher Multiplicator, den ich notdürftig zur Spiegelablesung zurecht machte, zur Verfügung. Er besitzt keine Dämpfung, und grosses Trägheitsmoment. Eine Luftdämpfung erscheint, ohne die Empfindlichkeit des Apparates auf das 500fache zu erniedrigen, nicht möglich. So dämpfte ich durch Ein- und Ausschalten von Nebenschluss. Die Empfind-

lichkeit betrug $3,6 \cdot 10^{-9}$ Amp. comm. Ausschl. für 1 Sct. bei 184 cm Entfernung. Der Widerstand 1580 Ohm. Die mit dem Instrument angeführten Messungen sind bei der Nacht ausgeführt; alsdann liess sich eine Einstellung auf einige Scalenteile noch erreichen.

In Stockholm setzte ich die Untersuchung fort und hatte dort ein gutes d'Arsonvalgalvanometer zur Verfügung von einer Empfindlichkeit von $5,30 \cdot 10^{-9}$ Amp. comm. Ausschl. für 1 Sct. bei 78 cm Entfernung. $\frac{1}{10}$ Sct. liess sich gut schätzen. Der Widerstand betrug 213 Ohm.

Das Quadrantenelektrometer, Mascart'scher Construction, wurde peinlichst ausgetrocknet. Die Empfindlichkeit ist stets angegeben; sie änderte sich während der Messung nicht. Der Platindämpfer ist ausgeglüht und so gebogen, dass erst nach $\frac{5}{2}$ Perioden Ruhelage eintritt; die H_2SO_4 staubfrei, die Bifilar-

suspension soweit als für die verschiedene Verwendung möglich, zusammengeschraubt.

§ 4. Abhängigkeit des Potentialfalles in Flammgasen von der Temperatur der Anode.

Gemessen wird der Potentialfall zwischen den Elektroden bei etwa 17 mm Abstand und 75 Clark Potentialdifferenz. Die Temperatur der Anode wird variiert durch Regulirung der Flammenstellung. Zweck dieser Messungen war zunächst zu versuchen, ob wir aus dem Potentialfall allein, bei Verringerung der Temperatur der Anode, Beschleunigungen der positiven Ionen erweisen können, auf welche wir, wie oben erwähnt, durch die Flammenleitung im Magnetfeld geführt waren. Besteht nämlich die Dissociation in der Flamme wesentlich in einer Dissociation im Volumen der Flamme, so würde sich eine Aenderung des Geschwindigkeitsverhältnisses beider Ionen in einer Aenderung des Verhältnisses der Schichtdicken freier Elektricität zu erkennen geben. Eine solche Volumendissociation besteht nun aber, wie sich zeigen lässt, in der Flamme nur zum Teil, sodass sich hier auf Beschleunigungen der Ionen, auch wenn sie vorhanden sind, keine Schlüsse ziehen lassen, weil die Grenze zwischen Volumendissociation und Oberflächendissociation nicht bestimmt werden kann. Es ergibt sich aber die Unhaltbarkeit der Hypothese, welche die Flammen-dissociation der Oberflächendissociation allein zuschreibt.

1. Die Schaltung zeigt vorstehende Fig. 4.

H ist die Hochspannungsbatterie von 75 Clarkelementen. Die Erdleitung teilt in $-38/+37$ Clarks. Einschalter *D* schaltet das Galvanometer *G* mit Nebenschluss *S* in den Elektrodenkreis ein und aus. *A* commutirt die Batterie. *E* führt zu den Elektroden *F* und dient zur Empfindlichkeitscontrole des Elektrometers. *J* ist das Elektrometer mit der Wippe *B*; *M* der Messdraht.

Das Elektrometer ist in Doppelschaltung, Nadel und ein Quadrantenpaar geerdet. Die Abweichung der aus vier Beob-

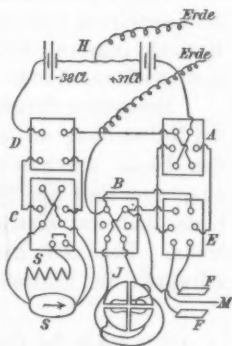


Fig. 4.

achtungen zwischen 15—50 Volt bestimmten Elektrometerconstanten beträgt 1,3 Proc. vom Mittel. Ausser in der Nähe des Potentials Null kommen daher die Elektrometerabweichungen gegen unvermeidliche äussere Störungen nicht in Betracht.

2. Die Beobachtung erfolgt so: Der Luftdruck wird durch die Klemme K_b (Fig. 1) neben dem Fernrohr auf genau 100 cm H_2O regulirt; eine Visirmarke fixirt die scharfe Grenze des unverbrannten Gases im Innern der Flamme E (in Fig. 3.). Diese Regulirung ist ausserordentlich empfindlicher als das ausserdem angebrachte Paraffinmanometer N (Fig. 1). Der Nonius des Messdrahtes wird abgelesen, die Constanz des Elektrometers durch Umlegen von E ab und zu revidirt, dieses abgelesen und commutirt. Die ganze Beobachtung einer der angeführten Reihen kann etwa 2 Stunden dauern; etwa 10 Min. nach Anzündung des Gases ist die Potentialverteilung so stationär, dass nach etwa 2 Stunden annähernd derselbe Wert an der betreffenden Noniusstellung gefunden wurde. Die Beobachtung erfolgt von der Kathode (unsere Elektrode) beginnend, alsdann die Mitte überspringend zur Anode, und durch die Mitte zurück zur Kathode.

Besondere Sorgfalt ist auf Einstellung des Messdrahtes bei Nullstellung an jeder Elektrode zu verwenden. Man nähert den Draht durch sehr geringe Verschraubung von der Mitte aus, und liest am Nonius die Stelle ab, an der das Elektrometer sich fest einstellt. Als dann berührt der Draht die Elektrode. Bei den Einstellungen im Elektrodenzwischenraum schwankt die Einstellung zwischen etwa 10 Scalenteilen.

Messungen.

Abhängigkeit des Potentialfalles von der Temperatur der Anode

I. Elektrometerconstante $C = 2,57$ (comm. Ausschl.).

Kathode gelb-weiss, Anode hellrot.

Beobachtung	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
mm	0	0,2	0,6	1,1	1,6	5,4	10,4	12,8	14,2	15,2	15,5	16,2	16,5	16,8	17,1
Volt	53,05	49,0	47,8	47,5	47,8	47,6	47,1	47,5	46,4	46,1	45,4	36,1	33,4	± 6,4	54,48

II. Elektrometerconstante $C = 2,57$. Kathode gelb-weiss, Anode mittelrot.

Beobachtung	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
mm	+0	0,6	1,1	1,3	7,1	14,1	15,1	16,1	16,5	16,9	-0
Volt	53,05	41,7	36,2	36,3	33,3	27,6	24,1	16,1	± 12,1	44,5	54,48

III. Elektrometerkonstante $C = 2,14$. Kathode gelb-weiss, Anode schwach rot.

Beobachtung	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
mm	0	0,2	0,3	0,4	0,6	1,5	4,1	5,7	10,8	15,3	16,2	16,8	17,2	17,4
Volt	53,05	48,1	48,1	30,2	15,0	13,5	11,1	$\pm 2,1$	$\pm 2,8$	8,8	15,0	39	44,0	54,48

IV. Elektrometerkonstante $C = 3,84$. Kathode gelb-weiss, Anode ganz schwach rot.

Beobachtung	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	0
mm	0	0	0,1	0,2	1,5	2,6	5,6	7,6	9,8	11,9	14,4	16,6	17,0	17,3
Volt	53,05	49,6	38,0	39,3	45,4	47,0	44,4	50,0	42	50,5	51,3	52,0	53,8	54,4

Fig. 5 enthält I—IV graphisch.

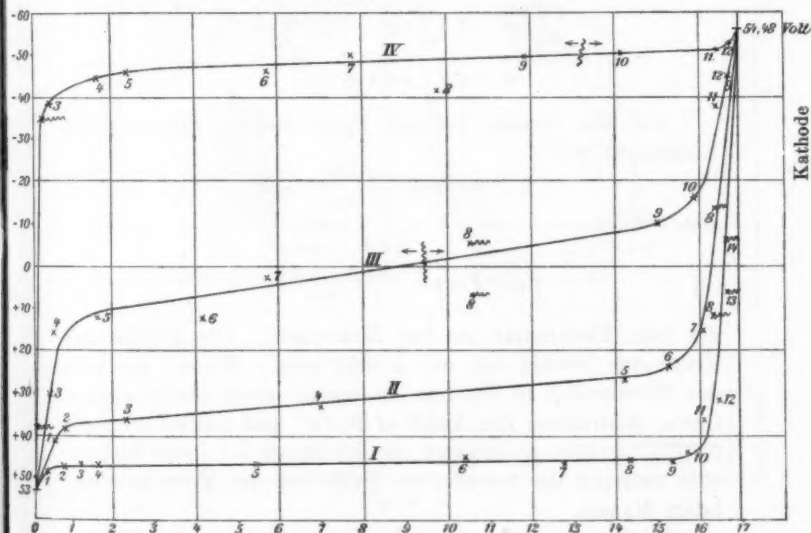


Fig. 5.

Abhängigkeit des Potentialfalles in der K-Flamme von der Temperatur der Anode.

$\pi \sim$ (aus der Doppelschaltung herrührende Ungewissheit).

$\leftarrow \rightarrow$ bedeutet, von rechts bez. links gezählt, zur Reduction auf gleichen Abstand.

Wir machen im Folgenden die hier erhaltenen Curven zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen.

§ 5. Theorie und Discussion der Messungen des Potentialverlaufes in Flammgasen in seiner Abhängigkeit von der Temperatur der Anode.

A. Potentialfall und freie Electricität an den Elektroden.

Es sei e die Ladung eines Ions, n_1 n_2 die Anzahl im Einheitsvolumen, K_1 K_2 die Geschwindigkeiten im Potentialgefälle 1, $d\Phi/dx$ das Gefälle, q die im Einheitsvolumen pro Secunde erzeugte, α n_1 n_2 die durch Recombination gleichzeitig verschwindende Ionenzahl, so ist nach Poisson

$$(1) \quad -\frac{d^2 \Phi}{dx^2} = 4\pi (n_1 - n_2) e$$

Die Integration ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dx} &= -4\pi \int e (n_1 - n_2) dx + C, \\ &= -4\pi \int q dx + C. \end{aligned}$$

Auf der Strecke linearen Potentialfalles zwischen den Elektroden wird

$$q = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_m = C,$$

also ergibt

$$(2) \quad \int q dx = -\frac{\left[\frac{d\Phi}{dx} - \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_m \right]}{4\pi}$$

die freie Electricität an den Elektroden. Die Fläche der Elektroden beträgt bei uns 0,8055 qcm. Messen wir also den Potentialfall in Volt/cm an irgend einer Stelle unserer Curve, subtrahiren den Abfall $(d\Phi/dx)_m$ und multipliciren mit 0,8055. $4\pi/300$, so erhalten wir die Grösse der freien Electricität zwischen der betreffenden Stelle und der Mitte in absolutem Maasse.

In Fig. 6 stellen die schraffirten Flächen die Electricitätsmengen in absolutem Maasse dar, welche in den Fall I bis IV unserer Messung zwischen den Elektroden und der Mitte angehäuft waren.

Ein gewisser Spielraum in der genauen Messung des Potentialfalles an den Elektroden und den Schichtdicken λ beeinflusst unsere Betrachtungen nicht, was sofort ersichtlich ist (vgl. Fig. 6):

Die Grösse der freien positiven Elektrizität an der Kathode nimmt ab, wenn die Temperatur der Anode sinkt. Gleichzeitig nimmt die freie negative Elektrizität an der Anode zu.

Die Temperatur der Kathode ist bei I—IV annähernd gleich geblieben, während die der Anode von hellrot auf dunkelrot gesunken ist.

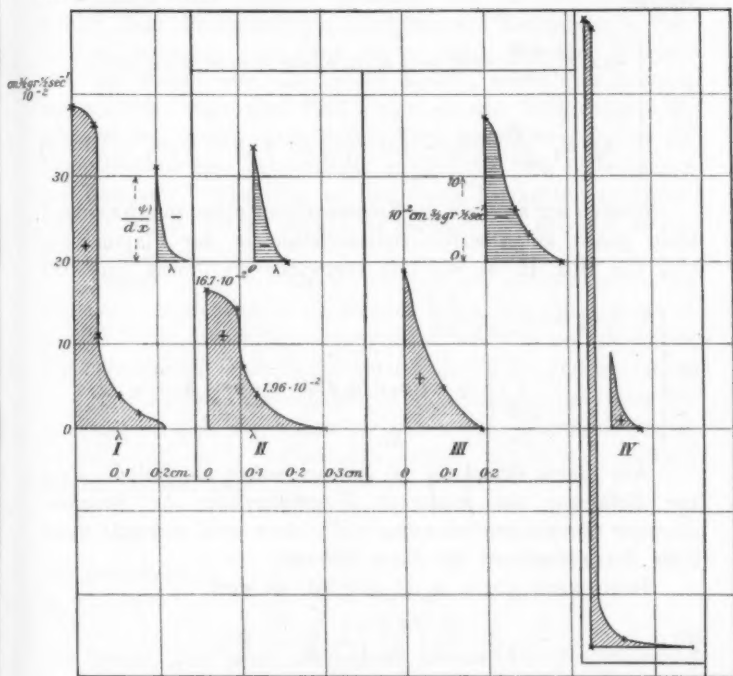


Fig. 6.

Zu welchen Folgerungen berechtigt eine solche Abhängigkeit des Potentialgefalles von der Temperatur, in Bezug auf die Dissociation des Salzes in der Flamme?

Um dies zu untersuchen, formuliren wir zunächst den allgemeinsten Fall einer Dissociation, indem wir sowohl Oberflächendissociation als Volumendissociation in Ansatz bringen.

In Folgendem bezeichnet q_1 , q_2 die pro Flächeneinheit, q die pro Volumeneinheit in der Sekunde an den Elektroden

erzeugte positive bez. negative Ionenmenge, $\alpha' n_1' n_2'$ die gleichzeitig im Volumen verschwindende Ionenmenge, $K_1 K_2$ die Geschwindigkeit des positiven bez. negativen Ions im Potentialfall 1; die Bedeutung der anderen Buchstaben ist oben auseinandergesetzt. l ist die Entfernung der Elektroden. Alsdann wird für einen Querschnitt in der Entfernung x von der Anode:

$$(3) \quad \begin{cases} n_1 \cdot K_1 \frac{d\Phi}{dx} = q_1 - \int_0^x \alpha \cdot n_1 n_2 dx + (q - \alpha' \cdot n_1' n_2') x \\ n_2 \cdot K_2 \frac{d\Phi}{dx} = q_2 - \int_{l-x}^l \alpha \cdot n_1 n_2 dx + (q - \alpha' \cdot n_1' n_2') (l-x) \end{cases}$$

Nehmen wir an, dass die Volumendissociation verschwindend klein gegen die Oberflächendissociation in der Flamme ist; eine von Hrn. H. A. Wilson vertretene Hypothese, so wird

$$(4) \quad \begin{cases} n_1 - n_2 = -\frac{1}{4\pi e} \frac{d^2\Phi}{dx^2} \\ = \frac{1}{\frac{d\Phi}{dx}} \left(\frac{q_1 - \int_0^x \alpha \cdot n_1 n_2 dx}{K_1} - \frac{q_2 - \int_{l-x}^l \alpha \cdot n_1 n_2 dx}{K_2} \right). \end{cases}$$

Aus dieser Gleichung (4) ist nun sofort ersichtlich, dass zur Erklärung des erhaltenen Potentialgefälles die Annahme alleiniger Oberflächendissociation sicher dann nicht ausreicht, wenn keine Recombinationen der Ionen eintreten.

Denn wenn $\int \alpha \cdot n_1 n_2 dx = 0$ ist, so wird

$$(5) \quad \frac{1}{8\pi e} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)^2 = \frac{q_1}{K_1} - \frac{q_2}{K_2},$$

d. h. unabhängig vom x . Es kann also $(d\Phi/dx)^2$, somit auch $(d\Phi/dx)$ nur entweder dauernd zu- oder dauernd abnehmen. Also folgt: Ein Wendepunkt im Potentialverlauf, bei wesentlich in Betracht kommender Oberflächendissociation, kann nie stattfinden, wenn keine Recombinationen eintreten.

Die Thatsache, dass sich ein Sättigungswert für die Stromstärke sehr nahe erreichen lässt und gleichzeitig der Potentialfall den für die Volumendissociation charakteristischen Verlauf zeigt, ist wohl kaum durch Recombinationen der Ionen erklär-

bar. Es erscheint vielmehr wahrscheinlicher, dass neben der Oberflächendissociation auch Volumendissociation auftritt.

Die Experimente, welche Hrn. Wilson zu dem Schlusse veranlassten, dass in Flammgasen die Volumendissociation stets gegen die Oberflächendissociation klein sei, scheinen mir nicht notwendig, diesen Schluss zu erfordern. Wenn z. B. das Verbrennen einer Salzperle zwischen zwei Platinelektroden so erfolgt, dass die Salzdämpfe nicht mit den Elektroden in Verbindung kommen, und trotz der so stark gefärbten Flamme sich der Strom nur sehr wenig ändert, so ist dies dadurch verständlich, dass das Feld zwischen den Elektroden sehr schwach ist; würde hier durch Verbrennung des Salzes die Ionenconcentration beträchtlich, so brauchte sich diese infolge der geringen Feldstärken an der Stelle beträchtlicher Ionenmengen nicht durch starkes Anwachsen des Stromes kenntlich zu machen.

Ferner, die Stromstärken bei geringen elektromotorischen Kräften sind, wie zuerst Arrhenius zeigte, der Quadratwurzel aus der Salzconcentration proportional, was sich einfach erklärt bei beträchtlich in Betracht kommender Volumendissociation.

Es erscheint demnach sehr wahrscheinlich, dass hier bei den angeführten Experimenten neben der Oberflächendissociation, sich auch Volumendissociation beträchtlich geltend macht, alsdann liefert (3) für

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = 0$$

die Bedingung

$$(6) \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{q x + q_1}{q (l - x) + q_2};$$

wir können aber nicht abschätzen, wie weit die Vergrößerung der Schichtdicken freier Elektricität an den Elektroden durch Oberflächen- bez. Volumendissociation verursacht ist. Wir können demnach aus der Aenderung des Potentialgefälles an den Elektroden auf die Aenderung der, unter gleichem Potentialgefälle von den Ionen zurückgelegten Strecken, auf welche Aenderung wir durch die Flammenleitung im Magnetfelde geführt wurden, keine Schlüsse ziehen.

Während es hier bei verhältnismässig grossen Potentialdifferenzen trotz der Umkehr des Vorzeichens des Potential-

gefälles kaum berechtigt erscheint anzunehmen, dass die Oberflächendissociation klein gegen die Volumendissociation ist, erscheint eine solche Annahme bei geringem Potential der Elektroden möglich. Denn, wenn Volumendissociation vorhanden ist, so erscheint es plausibel, dass sich diese um so mehr gegenüber der Oberflächendissociation geltend machen wird, je niedriger das Potential an den Elektroden ist, da erstere *cet. par. constant*, letztere aber vom Zustande der Elektroden abhängen, und jedenfalls mit wachsendem Potential zunehmen wird. Dass dies richtig sein dürfte, geht vor allem aus Folgendem hervor:

Bis etwa 8 Volt sind die Stromstärken, wie die Herren Smithells, Dawson und Wilson zeigten, vorzüglich darstellbar durch die Formel

$$(7) \quad J - i = K \frac{i^3}{E^3},$$

wo J die Sättigungsstärke, K eine Constante, E die elektromotorische Kraft, i den Strom bezeichnet, also durch eine Beziehung, die für den Fall wesentlich in Betracht kommenden Volumendissociation von Thomson und Rutherford¹⁾ abgeleitet, und nur für diesen begründet ist. Die Gültigkeit dieser Beziehung scheint darauf zu deuten, dass hier bei geringer elektromotorischer Kraft die Volumendissociation die Oberflächendissociation wesentlich überwiegt.

Ist dieses der Fall, so muss es möglich sein, aus dem Potentialverlauf die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in der Flamme der Grössenordnung nach zu erhalten, wenn wir die Experimentalanordnung so treffen, dass wir sicher sind, dass an jeder Stelle der Flamme, die Geschwindigkeit der Ionen proportional der wirkenden Kraft ist, wenn wir demnach Beschleunigungen vermeiden. Wir wollen, um hierfür einen Maassstab zu gewinnen, zunächst berechnen, bei welchem Potentialgefälle ein Einsetzen von Beschleunigungen zu erwarten ist, wenn wir die Werte, welche Hr. Wilson für die Geschwindigkeiten der Ionen gefunden hat, der Rechnung zu Grunde legen.

1) J. J. Thomson u. E. Rutherford, *Phil. Mag.* Nov. 1896.

B. Die wahre Abweichung vom Ohm'schen Gesetze.

1. Beschleunigungen der Ionen in der Flamme können zwei unabhängige Ursachen haben. Die Reibungswiderstände, die nach der kinetischen Gastheorie der Temperatur proportional wachsen, reichen nicht mehr aus, die Stromarbeit zu vernichten, wenn die Temperatur an einer Elektrode unter eine gewisse Grenze sinkt; andererseits, ist die Temperatur hoch genug und constant, so kann die Grundannahme des Ohm'schen Gesetzes dann überschritten werden, wenn der Potentialfall zu gross wird. Versuchen wir aus kinetischen Vorstellungen die zulässige Grösse des Potentialfalles zu berechnen, wenn die Kathode auf einer Temperatur von etwa 2000° (annähernd weiss glühendes Platin) ist. Wir bemerken, dass solche Rechnungen des öfteren ausgeführt sind, um zu beweisen, dass die Abweichung vom Ohm'schen Gesetze selbst bei elektromotorischen Kräften von 80 Clark/cm bei der Flammenleitung nur scheinbar ist. *Wir werden zeigen, dass bei gleichtemperirten Elektroden schon bei wenigen Volt Beschleunigungen auftreten.*

2. Wir betrachten, wie in der Gastheorie üblich ist, die Reibung eines Ions als verursacht durch Zusammenstösse mit Gasmoleculen und wiederholen unter Zugrundelegung einer Formel von Stefan¹⁾ eine von Arrhenius²⁾ angestellte Betrachtung.

Die Bewegungsgrösse, die n_1 -Kugeln mit der Geschwindigkeit $\xi_1 + u_1$, η_1 und ζ_1 an n_2 -Kugeln mit der Geschwindigkeit $\xi_2 + u_2$, η_2 und ζ_2 abgeben, wenn s die Summe der Radien beider Kugeln ist, m_1 , m_2 ihre Masse, r die relative Geschwindigkeit beider Systeme bezeichnet, ist nach Stefan¹⁾

$$(8) \quad W = \pi \cdot s^2 \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \sum n_1 n_2 r ((\xi_1 - \xi_2) + (u_1 - u_2)),$$

wo

$$r = \sqrt{(\xi_1 - \xi_2 + u_1 - u_2)^2 + (\eta_1 + \eta_2)^2 + (\zeta_1 + \zeta_2)^2}$$

ist.

1) J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien

(2) 65. p. 355. 1872.

2) S. Arrhenius, l. c. oder Bih. till K.-Sv. Akad. Handl. 16. p. 41. 1891.

$\Sigma n_1 n_2$ heisst doppelte Summirung nach $n_1 n_2$, also

$$\begin{aligned} \Sigma (\xi_{1i} - \xi_{2x} + u_{1i} - u_{2x}), \\ i = 1 \dots n_1, \\ x = 1 \dots n_2. \end{aligned}$$

Es sei $\xi_1 - \xi_2 = \xi$, die relative Geschwindigkeit eines Molecüls zu den Molecülen seiner Umgebung, und $u_1 - u_2 = u$ die durch den Potentialfall hinzukommende Geschwindigkeit. Entwickelt man r_1 nach Taylor und setzt in (8) ein, so vereinfacht sich die Reihe dadurch, dass

$$\Sigma n_1 n_2 r \xi = 0$$

wird, weil für dasselbe r soviel positive wie negative ξ existiren. Aus demselben Grunde werden alle Glieder

$$\Sigma n_1 n_2 r^b \xi^{2a+1} = 0,$$

wo a und b ganze Zahlen sind. Weiter wird

$$\begin{aligned} \Sigma \frac{n_1 n_2}{r^b} \xi^3 &= \frac{1}{3} \Sigma n_1 n_2 r^{2-b}; \quad \Sigma \frac{n_1 n_2}{r^{b+b}} \xi^4 \\ &= 3 \Sigma \frac{n_1 n_2}{r^{b+b}} \xi^2 \cdot \eta^2 = \frac{1}{b} \Sigma \frac{n_1 n_2}{r^{1+b}}, \quad ^1) \end{aligned}$$

sodass wir erhalten

$$(9) \quad W = \pi t^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \Sigma n_1 n_2 r \left\{ \frac{4}{3} u + \frac{4}{15} \frac{u^3}{r^2} - \frac{1}{8} \frac{u^5}{r^4} + \dots \right\}.$$

Solange u gegen r klein ist, ist die bei dem Stoss verlorene Bewegungsgrösse W der Geschwindigkeit proportional.

Betrachten wir nun die Ionen in der Flamme. r bezeichne die Geschwindigkeit eines Ions gegen die Molecüle der Umgebung, u die durch den Potentialfall hinzukommende Geschwindigkeit. Nehmen wir eine Temperatur von 2000° in der Nähe der Kathode an; das Moleculargewicht der Verbrennungsgase berechnet sich aus den Componenten im Mittel zu 29, so wird die relative Geschwindigkeit des OH-Ions gegen die Molecüle der Verbrennungsgase

$$r = 1730 \sqrt{\frac{29}{27.1} + \frac{29}{17}} = 2983 \frac{\text{m}}{\text{sec}},$$

1) Ein einfacher Beweis bei Arrhenius, l. c.

indem wir die Geschwindigkeit der Verbrennungsgase zu 1730 m/sec, einer Temperatur von 2000° entsprechend, setzten. Nehmen wir also $r = 2983$ m/sec, so wird $u^3/r^2 \cdot \frac{4}{15}$ gegen $\frac{4}{3}ur$ schon bei niederen Potenzen von r zu vernachlässigen sein. Für $u = (r/2)$ wird das zweite Glied $B = \frac{1}{20}A$, für $\frac{1}{3}r = \frac{1}{405}A$. Wenn wir demnach eine Geschwindigkeit von 1000 m/sec zulassen, können wir noch lineare Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Kraft erwarten, d. h. Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes.

Hr. Wilson¹⁾ fand für die Geschwindigkeit des negativen Ions 1000 cm/sec für 1 Volt. Nehmen wir 1000 cm/sec als richtig an, so dürfte danach noch ein Potentialfall von 100 Volt/cm oder 10 Volt/mm die Grundannahme des Ohm'schen Gesetzes nicht beeinflussen. Ist die Anode bedeutend kälter als die Kathode, so wird natürlich das Gefälle an dieser nur wesentlich geringer sein dürfen.

Wir betrachten nunmehr den Potentialverlauf bei ± 1 Cl zwischen zwei Elektroden von 17 cm Entfernung. Fig. 7 stellt den Beginn dar. Beide Elektroden sind gelbglühend. Der Potentialfall an der Kathode beträgt 253 Volt/cm. Es folgt:

Bei gleich temperirten Elektroden sind schon bei Potentialdifferenzen von etwa 2 Volt wahre Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze wahrscheinlich.

Da wir die Temperatur so hoch wie angängig wählten, ist Satz III für Flammgase unabhängig von der Temperatur.

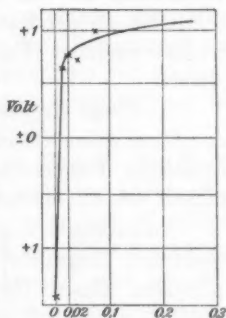


Fig. 7.

§ 6. Bestimmung der Grössenordnung der Wanderungsgeschwindigkeiten aus dem Potentialverlauf, unter der Annahme, dass die Oberflächendissociation klein gegen die Volumendissociation ist.

1. Wir haben also die Grenze, bis zu welcher bei einer Temperatur von etwa 2000° die Kraft anwachsen kann, ohne dass die Ionen Beschleunigungen erfahren, zu etwa 100 Volt/cm

1) H. A. Wilson, l. c.

bestimmt (p. 783). Wir zeigten, dass bei gleichtemperirten Elektroden, bei einer Potentialdifferenz von 2,8 Volt, bei 1,7 cm Elektrodenentfernung diese Grenze um mehr als 200 Proc. überschritten wird.

Aus Gleichung (2)

$$\int \rho \, dx = - \frac{\left[\frac{d\Phi}{dx} - \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_m \right]}{4\pi}$$

folgt, dass wenn wir ein Mittel anwenden, die freie Elektrizität an einer Elektrode zu neutralisiren, dass alsdann an dieser Elektrode der Potentialfall abnimmt, denn $(d\Phi/dx)_m$ ist stets sehr klein gegen $(d\Phi/dx)$. Dies bewerkstelligen wir nach Fig. 6, indem wir die Temperatur der Anode wesentlich niedriger als die der Kathode halten; alsdann nimmt die freie positive Elektrizität an der Kathode ab. Mithin nimmt (2) der Potentialfall an der Kathode ab, und da die freie negative Elektrizität zunimmt (Fig. 6), so wächst der Potentialfall an der Anode.

2. Obige Grenze für die Gültigkeit der Grundannahme des Ohm'schen Gesetzes von 100 Volt/cm erweitert sich bei constanter Temperatur umgekehrt proportional der Geschwindigkeit des zu betrachtenden Ions im Potentialfall 1.

Andererseits folgt, dass für ein im Potentialfall 1 sich wesentlich langsamer bewegendes Ion die Temperatur des umgebenden Gases (Relativgeschwindigkeit zu dem Nachbarmolecül) wesentlich geringer sein kann als 2000°, wenn wir obige Grenze des Potentialfalles einhalten.

Aus allen bisherigen Betrachtungen geht hervor, dass die Geschwindigkeit des positiven Ions beträchtlich geringer als die des negativen ist; die Temperatur der Anode *darf* demnach geringer als die der Kathode sein.

3. Nehmen wir nun gemäss obigen Ausführungen an, dass bei geringen Potentialen der Elektroden die Oberflächendissociation klein ist gegen die Volumendissociation, so kann man die Geschwindigkeiten der Ionen aus dem Potentialgefälle nach der Theorie von J. J. Thomson¹⁾ angenähert berechnen.

1) J. J. Thomson, l. c. p. 265.

Es sei i der Strom durch den Einheitsquerschnitt, λ_1 die Schichtdicke freier Elektrizität an der Anode bez. Kathode, so ist:

$$(10) \quad K_1^2 \sim \frac{4 \pi i \lambda_1}{\left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_1^2 - \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_m^2}.$$

4. Gleichung (10) gilt unter Voraussetzung alleiniger scheinbarer Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze für ein Gas, in welchem wesentlich Volumendissociation stattfindet, und auf dessen Ionen keine anderen Kräfte als die elektromotorischen wirken, die die Potentialdifferenz an den Elektroden verursachen. In der Flamme sind jedoch die Verhältnisse complicirter. Nicht nur die Ionen im Gase, sondern das Gas selbst ist in Bewegung; und dann auch den Flammengasen kommt eine gewisse Leitfähigkeit zu. Angenommen, wir treffen die Anordnung so, dass die Ionen keine Beschleunigungen erfahren, und bestimmen aus dem Potentialfall die K . Alsdann ist K eine aus Ionengeschwindigkeit und Gasbewegung im Potentialfall 1 resultirende Geschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit des Gases durch Umkehr der Elektroden zu eliminiren, sodass sie einmal mit, das andere Mal gegen die Ionenbewegung gerichtet ist, also dass K einmal $v + g$, das andere Mal $v - g$ ist, stösst auf Schwierigkeiten, weil wir nach § 5, B 2 stets Beschleunigungen auch bei sehr geringen elektromotorischen Kräften erhalten, wenn die Anode auf beträchtlich höherer Temperatur als die Kathode ist.

Also bestimmen wir hier die Grössenordnung der Ionengeschwindigkeiten, die aus Ionenbewegung und Gasbewegung resultiren.

Punkt 2. Auch in der reinen Flamme existirt ein Potentialfall. Man kann sich leicht überzeugen, dass selbst bei Zerstäubung von $1/260$ -normal Lösungen bei Elektroden, die nur rothglühend sind, der Potentialfall der Flamme wesentlich durch die geringe Ionenconcentration bedingt ist. Hiernach dürfte es berechtigt sein, bei viel stärkeren Concentrationen den Potentialfall als wesentlich durch den Salzdampf bedingt anzusehen, und anzunehmen, dass eine eventuell durch die reine Flamme hinzukommende Correction die Grössenordnung des K

nicht verändert.¹⁾ Die viel wesentlicher in Betracht kommende Leitfähigkeit der Flamme berücksichtigen wir wie üblich durch Subtraction von der der gefärbten.

5. Trotzdem wir bei all diesen Schwierigkeiten nichts als eine grobe Näherung erwarten können, ist es nicht ohne principiellles Interesse, die Grössenordnung der Geschwindigkeiten nach Formel (13) zu bestimmen, und mit den von anderer Seite angegebenen zu vergleichen.

Arrhenius schätzte die Geschwindigkeit des OH-Ions etwa 10^6 mal grösser als im Elektrolyt, Hr. Wilson giebt einen noch 10 mal grösseren Wert an. Letzterer maass die elektromotorische Kraft, die notwendig ist, um ein Ion gegen den Gasstrom zu treiben. Arrhenius extrapolirte aus Ostwald's Verdünnungsgesetz und einer Diffusionsregel von Loschmidt.

6. Für die nunmehr anzuführenden Messungen ist die Schaltung die der Fig. 4, nur dass die Potentialdifferenz an den Elektroden ± 2 Cl beträgt. Infolge dessen müssen wir auf die Vorteile der Doppelschaltung verzichten, und laden die Nadel. Wir benutzen Quadrantenschaltung, und laden einmal das eine, dann das andere Paar. Die Bifilarsuspension ist an der Verstellung fast vollständig zusammengeschraubt, die Dämpfung so gebogen, dass noch $\frac{5}{2}$ Perioden Ruhelage eintritt. Die Ausschläge sind nach Hallwachs' ²⁾ Formel in Volt umgerechnet. Die Flamme bez. die Elektrodenstellung in dieser ist so regulirt, dass der Potentialfall an der Kathode nach Möglichkeit verringert ist (§ 5, A), ohne dass die Temperatur der Anode unter die der Rotglut sinkt.

Die Ausführung der Messung und Manipulationen ist oben beschrieben. Wir betrachten zunächst drei Messungsreihen für Kalium.

1) *Anmerkung während der Correctur.* Aus der inzwischen fertiggestellten Untersuchung über den Halleffect ergibt sich, dass dieser für die reine Flamme wesentlich grösser als für die concentrirte K-Flamme ist. Der Schluss, der hieraus folgt, dass die Träger der positiven Elektricität in der reinen Flamme langsamer als in der gefärbten wandern, lässt sich auch aus dem Potentialfall erweisen.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. 29. 1886.

Messungen.

I. Elektrometerconst. $C = 0,4109$ (max. Fehler $\frac{1}{3}$ Proc. aus 3 Beob. vollst. zu vernachl. gegen äussere Störungen), für comm. Ausschl. $\frac{1}{10}$ -normal KCl. Kathode: weissglühend; Anode: dunkelrot.

Beobachtung	0	1	2	3	4	5	6	7
mm	-0	19,7	19,5	19,3	19,2	19,1	19,0	17,5
Volt	-2,869	-2,78	-1,98 -1,08	-0,78 +0,15	+0,30	+0,54	+1,02	+0,06

Beobachtung	8	9	10	11	12	13	14	15
mm	16,9	15,0	12,5	10,0	7,5	5	2,5	1,5
Volt	+0,89	+1,03	+0,84	+1,02	+1,60	+1,34	+1,76	+1,76

Beobachtung	16	17	18	19	20	21	0
mm	1,0	0,8	0,5	0,4	0,2	0	0
Volt	+1,87	+2,00	+2,16	+2,13	+2,07	+2,85	2,869

Potentialfall a. d. Kathode $\sim \frac{5,7}{0,07}$ in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

" " " Anode $\sim \frac{3,28}{0,1}$ " "

Stromfläche 1,068 qcm.

Strom i. d. K - Flamme $i = 2,252 \cdot 10^{-6}$ Amp.

" " " reinen " $i_0 = 0,374 \cdot 10^{-6}$ "

II. Elektrometerconst. $C = 0,4967$.

$\frac{1}{10}$ - normal KCl. Kathode: weissglühend; Anode: dunkelrot.

Beobachtung	0	1	2	3	4	5	6	7
mm	0	0	0,3	0,5	0,7	0,8	1,5	6,3
Volt	+2,868	+2,8	+1,38	+0,89	+0,74	+0,94	+0,82	+0,83

Beobachtung	8	9	10	11	12	13	14	0
mm	11,3	16,3	17,8	18,3	18,8	19,0	19,1	0
Volt	0,0	-0,59	-0,43	-0,53	-0,53	-2,3	-2,9	-2,860

Potentialfall a. d. Kathode $\sim \frac{4,66}{0,035}$ in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

" " " Anode $\sim \frac{2,86}{0,06}$ " "

Stromfläche 1,068 qcm.

Strom i. d. K - Flamme $i = 2,980 \cdot 10^{-6}$ Amp.

" " " reinen " $i_0 = 0,466 \cdot 10^{-6}$ "

50*

III. Elektrometerconst. $C = 0,7504$. $\frac{1}{10}$ -normal KCl. Kathode: weissglühend; Anode: rot.

Beobachtung	0	1	2	3	4	5	6	7	8
mm	0	17,5	17,3	17,2	17,1	17,0	16,5	15,5	13,0
Volt	-2,87	-2,87	-17,2	-17,1	-1,32	1,24	1,12	0,425	0,42 0,22

Beobachtung	9	10	11	12	13	14	15	16	0
mm	10,5	8,0	5,5	3,0	1,4	0,4	0,2	0	0
Volt	0,52	0,12	0,57	0,14	0,38	0,485	0,79 1,56	2,87	2,87

Potentialfall: kaum messbar.

Stromfläche 1,175 qcm.

Strom i. d. K - Flamme $i = 1,768 \cdot 10^{-6}$ Amp.„ „ „ reinen „ $i_0 = 0,249 \cdot 10^{-6}$ „

7. Die Messungen sind in Fig. 8 eingetragen (vgl. p. 789).

Unter der Annahme wesentlich in Betracht kommender Volumendissociation findet man als Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen

$$(11) \quad \frac{K_1}{K_2} \sim \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sim \sqrt{\frac{\left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_1^2 - \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_m^2}{\frac{d\Phi^2}{dx_2} - \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_m^2}},$$

wo die λ die Schichtdicken freier Elektrizität bezeichnen. Diese Beziehung erleichtert die Interpolation.

Wir legen durch die Beobachtungen eine (theoretisch mögliche) Curve, derart, dass unter möglichster Anpassung an die Beobachtungen die Beziehung (11) annähernd erfüllt ist, und berechnen unter Eintragung der Daten aus der Tabelle in (10) die Grösse K . Wir dürfen diese Formel benutzen, da wir die Experimentalanordnung so getroffen haben, dass die von

uns berechnete Grenze der Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes an jeder Stelle der Curve eingehalten ist. Den Potentialfall

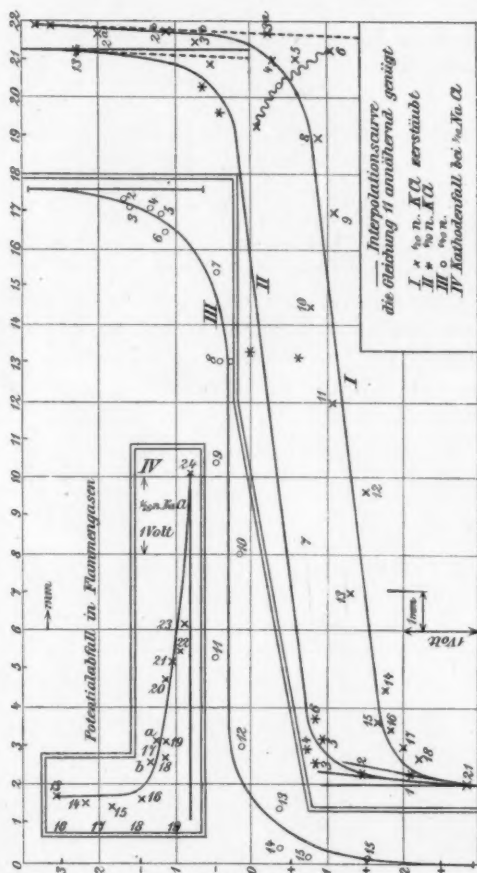


Fig. 8.

nehmen wir so an, wie er in der Fig. 8 eingezeichnet ist. Als dann wird, etwa für I:

$$K_2 = \frac{4 \pi i \lambda_1}{\left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_1^2 - \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)_m^2} = \frac{4 \pi \cdot 1,878 \cdot 10^{-6} \cdot 0,08 \cdot 300^2 \cdot 3}{10^{-9} \cdot 1,0686 \cdot \left(\frac{3,28}{0,1}\right)^2} [\text{cm}^{7/2} \text{g}^{-1/2}].$$

Hieraus ergibt sich v , die Geschwindigkeit des negativen Ions pro $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

$$v \sim 1400 \frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

durch analoge Rechnung mit etwas mehr Sicherheit ergibt sich für das positive Ion

$$u \sim 260 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Das sind natürlich grobe Näherungen, deren Sicherheit vielleicht 50 Proc. betragen mag. Curve II ergibt

$$v \sim 800 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad u \sim 250 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Die Grösse der Übereinstimmung zwischen den Zahlen für u liegt ausserhalb ihrer Sicherheit.

Was diese Messung sehr erschwert, ist die Schwierigkeit, die Flammenstellung so zu reguliren, dass an keiner Elektrode der Potentialfall zu gross wird.

In Fig. 8 (IV.) ist das Kathodengefälle folgender Messungsreihe eingetragen.

Elektrometerconstante $C = 0,3204$.

$\frac{1}{10}$ -normal NaCl. Kathode: weissglühend; Anode: hellrot.

Beobachtung	0	1	2	3	4	5	6	7	8
mm	0	0	0,1	0,2	0,6	1,1	2,1	5,8	6
Volt	2,87	2,8	2,5	2,54	2,31 2,33	2,32	1,79	1,13	1,78

Beobachtung	9	10	11	12	13	14	15	16	17
mm	6,9	8,1	11,1	13,6	16,1	17	17,6	18,1	18,6
Volt	(0,99)	1,31	1,40	1,31	1,39	1,40	1,48	1,40	0,92 1,06

Beobachtung	18	19	20	21	22	23	24	0
mm	18,7	18,8	18,9	19,0	19,1	19,2	19,2	19,3
Volt	1,00	+0,92	-0,28	0,43	0,53	0,83	2,8	2,8

Potentialfall an der Kathode $\frac{2,87}{0,03}$ in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$

Stromfläche 1,175 qcm.

Strom $i = 1,006 \cdot 10^{-6}$ Amp.

„ $i_0 = 0,51 \cdot 10^{-6}$ „

Die Beobachtungsstörungen sind hier offenbar viel geringer als in den oben für KCl angeführten Messungen. Der Grund ist kein zufälliger, sondern liegt darin, dass die Anode wesentlich heisser gehalten war, als in obigen Reihen. Störungen im Gaszufluss kommen alsdann viel weniger zur Geltung. Der Potentialfall an der Kathode ist hier mit grösserer Genauigkeit als oben messbar; der an der Anode ist wenig sicher durch die Beobachtungen festgelegt.

8. Während so vieler Beobachtungen, wie hier, constante Bedingungen zu bewahren, ist sehr schwer. Nach einigen Stunden Erhitzens ändert sich der Potentialfall etwas. Wir glauben den Grund darin zu finden, dass die Temperatur der Anode bei gleicher Gashöhe wie beim Beginn des Experimentes infolge schlechter werdender Wärmeleitung sich erhöht; *Polarisation im gewöhnlichen Sinne halte ich nach meinen Beobachtungen für sehr unwahrscheinlich*, und glaube, dass Erscheinungen, die dahin gedeutet wurden, auf nicht stationäre Temperatur zurückzuführen sind.

Weder Arrhenius, noch Giese, noch Smithells oder Wilson haben Polarisation analog der bei Flüssigkeitsketten beobachtet.

9. Berechnet man nach dem Diagramm α den angegebenen Wert K_2 , so erhält man

$$K_2 = 36000, \text{ demnach } u = 120 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Die Ausrechnung der ganzen Messung ist hier aus obigem Grunde wegen der Störungen am Schluss der Beobachtung nicht angängig.

Eine andere Messung für NaCl ergab

$$u \sim 300, \quad v \sim 1200.$$

Es bietet die Mitteilung weiteren Zahlenmaterials kein Interesse; die Curven sind für Na, K und Li von absolut gleichem Charakter.

10. In Fig. 5 betrachteten wir die Abhängigkeit des Potentialfalles von der Temperatur der Anode, und benutzten Potentialdifferenzen von 75 Clark.

Curve II in Fig. 5 gestattet eine Ausmessung der λ und $d\Phi/dx$ mit einiger Genauigkeit. Trotzdem hier sicher beträchtliche Ober-

flächendissociation vorhanden ist, und wahrscheinlich wahre Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz infolge des hohen Potentialfalles vorliegen, zeigen die nach Formel (10) berechneten Geschwindigkeiten u' , v' in bemerkenswerter Weise Werte von derselben Grössenordnung wie die bisher erhaltenen. Hier ist $i = 7,311 \cdot 10^{-5}$, $i_0 \sim 0,1 \cdot 10^{-5}$, die Stromfläche $1,068 \text{ qcm}$, der Potentialfall $\frac{55 \text{ Volt}}{0,07 \text{ cm}}$, $\lambda = 0,28 \text{ cm}$. Also

$$K_2 = 102000 \quad \text{und} \quad u' \sim 340 \frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

analog

$$v' \sim 1800 \frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

indem für $\lambda_2 = 0,08 \text{ cm}$ und der Potentialfall $\frac{29,5 \text{ Volt}}{0,16 \text{ cm}}$ gesetzt wurde.

11. Die in obigen Rechnungen erhaltene Grössenordnung stimmt für das negative Ion mit den Werten von Hrn. Wilson überein. Hr. Wilson findet etwa 1000 cm/sec . Dagegen beträgt nach ihm $u/v \frac{1}{17}$, während wir nirgends mehr als $\frac{1}{6}$ fanden.

Es ist leicht möglich, dass unsere Werte infolge der Existenz einer Oberflächendissociation diese Abweichung zeigen.

Unzweifelhaft ergibt sich aber aus allen diesen Geschwindigkeitsmessungen, dass die Grössenordnung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Flammgasen etwa 10^6 mal grösser als in Elektrolyten ist, und die Differenz $u - v$ noch sehr viel grösser.

Neben dem principiellen Interesse für das Verständnis der Flammenelektricität interessirte es uns, wegen des Problems der Flammenleitung im Magnetfelde, auf das wir demnächst näher zurückkommen, die Grössenordnung der von anderer Seite bestimmten Wanderungsgeschwindigkeiten aus dem Potentialverlauf zu prüfen.

§ 7. Die elektrolytische Dissociation in der Flamme.

1. S. Arrhenius hat gezeigt, dass die Ionen, die den Transport der Elektricität in Flammgasen übernehmen, gleichartig denen der Elektrolyse sind. Dieses Resultat kann verwundern. Die Anziehungskräfte, welche das Ionenpaar zu-

sammenhalten, werden hier nicht durch die veränderte Dielektricitätsconstante gelockert; sie sind etwa 80 mal so gross als in wässriger Lösung. Aus der Reihe der aus dem Cavendish-Laboratory hervorgegangenen Arbeiten geht hervor, dass bei Gasen von niederer Temperatur der Elektrizitätstransport nicht durch elektrolytisch dissociirte Molecüle erfolgt.

Versuche von Hrn. Euler¹⁾ zeigen, dass schon bei Lösungsmitteln von nur 3 mal geringerer Dielektricitätsconstante, als die des Wassers, der Dissociationsgrad um etwa $\frac{2}{3}$ abnimmt. Es liegt nahe, die hier vorhandene elektrolytische Dissociation als durch besondere physikalische Ursachen hervorgerufen anzusehen.

2. Angeregt durch eine Bemerkung von Helmholtz²⁾ untersuchte ich den Einfluss kurzweiliger Strahlung auf die Dissociation in der Flamme. Helmholtz bemerkt: „Die „starke Absorption tritt also da ein, wo die Periode des Lichtes „mit der eigenen Schwingungsdauer der Molecüle überein- „stimmt. Die starke Absorption ist also von starkem Mit- „schwingen der Molecüle begleitet, sodass wir dabei auch „Wärmeentwicklung, und unter Umständen ein Zerreißen der „Ionenverbindungen erwarten können, namentlich wenn noch eine „elektrostatische Ladung der Substanz hinzukommt. So sind „wohl die Beobachtungen von Hertz zu erklären über die „Entweichung der Elektrizität unter dem Einfluss ultravioletter „Strahlung.“³⁾

3. Die Fig. 9 zeigt die einfache Anordnung, die ich in Kiel im April vorigen Jahres verwandte.

Eine Quarzlinse Q wurde mir freundlichst von meinem Chef, Hrn. Prof. Lenard, zur Verfügung gestellt. Das Para-

1) H. Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. 28. 1899.

2) H. v. Helmholtz, Vorlesungen 5. p. 342. Herausgegeben von König und Runge.

3) Anmerkung während der Correctur: Aus der inzwischen erschienenen Arbeit von Lenard: „Ueber die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht“ geht hervor, dass diese Anschauung für die entladende Wirkung der ultravioletten Strahlen allgemein nicht zutreffend ist. Trotzdem scheint diese in manchen Fällen zutreffend; so zeigte Arrhenius, dass die Ionisation fester Halogensalze des Silbers ausserordentlich zunimmt, wenn sie Licht von bestimmter Wellenlänge, das sie absorbiren, ausgesetzt sind, was direct für elektromagnetische Resonanz spricht.

boloid P liess ich mir zu diesem Zwecke pressen; es ist so durchbohrt, dass die Zn-Spitzen im Brennpunkte zusammenstossen. Als Elektrizitätsquelle dient ein kleines Inductorium

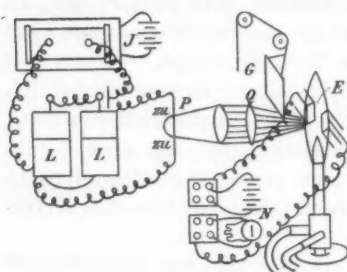


Fig. 9.

von 2,5 cm Funkenstrecke. Zur Vergrößerung der überspringenden Elektrizitätsmengen sind Capacitäten L angebracht. Die Stärke des aus dem Parabol austretenden Lichtes beträgt etwa 16 Hefnerlampen. G ist eine Glasplatte, die vom Fernrohr aus in den Lichtkegel, und aus diesem bewegt wird. An

dem oben erwähnten Nervenmultiplier konnte Nachts ein Strom von $8 \cdot 10^{-8}$ Amp. mit Sicherheit beobachtet werden.

Nun betrug die Stromstärke im Galvanometerkreis $1,6 \cdot 10^{-5}$ Amp. (200 Scalenteile comm., bei Kalium wurde Widerstand zugeschaltet) und wurde weder bei K, noch bei Na um $\frac{1}{2}$ Proc., das wir sicher hätten nachweisen können, vermehrt.

Die Intensität des ultravioletten Lichtes, das von gelbglühenden Elektroden ausgeht, ist wohl sicher nicht wesentlich grösser als der Teil der Strahlung unserer Lichtquelle der zwischen die Elektroden kam. Eine Steigerung der Temperatur der Elektroden von Rotglut auf Gelbglut vermehrt aber den Strom um etwa 2000 Proc.

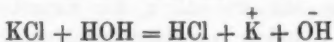
Eine Bestrahlung mit intensiven Röntgenstrahlen, die wir hier versuchten, führte zu demselben negativen Ergebnis. Folglich erscheint der Schluss berechtigt, dass nicht kurzwellige Strahlung die elektrolytische Dissociation in der Flamme verursacht.

4. Die Versuche von Wiedemann und Ebert¹⁾ zeigen, dass bei relativ kalten Elektroden, unabhängig von ihrem Material, die Leitung der Flamme sehr gering ist; weiter ist selbstverständlich, dass die an heissen Elektroden stärker erfolgende Molecularbewegung die Ionen nicht trennen kann; *die Flamme ist stets heisser als die Elektroden*. Es scheint demnach eine plausible Erklärung, doch in der citirten Be-

1) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. 35. p. 255. 1888.

merkung von Helmholtz, also in elektrodynamischer Einwirkung zu beruhen.

Nun geht aus der Untersuchung von Arrhenius¹⁾ hervor, dass die elektrolytische Dissociation in der Flamme stets in Hydrolyse besteht, d. h. nach der Gleichung



erfolgt; hier tritt also das OH-Ion in Reaction. Aus spectral-analytischen Untersuchungen geht hervor, dass dem OH-Ion ganz hervorragende elektromagnetische Resonanzerscheinungen, namentlich für langwellige Strahlung zukommen, die im Ultraroten ihr Maximum²⁾ besitzen, und bis ins elektrische Gebiet hineinzureichen scheinen; was jedoch noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist.³⁾

Wir kommen deshalb auf Grund der Helmholtz'schen Bemerkung, in Verbindung mit der Thatsache, dass der Dissociationsgrad zum Teil eine Function der Temperatur der Elektroden ist, und des negativen Ausfalles des Experimentes der Bestrahlung mit ultravioletem Licht, sowie der Existenz starker Resonanz des OH-Ions im Ultraroten dazu, dass, um den scheinbaren Widerspruch der dissociirenden Kraft der Flamme mit dem Coulomb'schen Gesetze im Vergleich zum Verhalten bei Gasen von niederer Temperatur zu umgehen, es eine plausible Annahme ist, anzunehmen, dass die elektrolytische Dissociation in der Flamme auf der elektromagnetischen Resonanz des OH-Ions auf ultraroter Strahlung beruht.

Also: In dem gewissermaassen zufälligen Vorhandensein des OH-Ions und seiner elektromagnetischen Eigenschaften, nicht in der dissociirenden Kraft der Flamme, scheint uns der Grund zu liegen, dass der Strom in Flammengasen von polaren Molecülen, nicht an und für sich neutralen, wie in anderen Gasen, getragen wird. Eine Prüfung der Hypothese erscheint sehr schwierig. Selbst bei den kostspieligen Versuchen von Smithells⁴⁾ mit CN-Flammen, war noch Wasser zugegen.

1) Sv. Arrhenius, l. c.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 53. p. 334. 1894; E. Aschkinass, Wied. Ann. 55. 1875.

3) E. Marx, Wied. Ann. 66. 1898; Dissert. Göttingen 1898.

4) A. Smithells, H. M. Danosson u. M. A. Wilson, l. c. p. 123.

§ 8. Ueber das Auftreten einseitiger Beschleunigungen der Ionen in Flammgasen.

Ueber die Untersuchung der Flammenleitung im Magnetfeld, für welche wie ersichtlich, die Experimentalanordnung eingerichtet ist, haben wir hier nicht zu berichten. Das Experiment aber, das nach § 2 die Ursache zu vorliegender Untersuchung bildete, liefert den experimentellen Beweis des Auftretens von Beschleunigungen, die nach Obigem schon bei geringen elektromotorischen Kräften zu erwarten sind, deshalb führen wir es hier an.

Bringen wir die Flamme in ein Magnetfeld, und bringen zwei „secundäre Elektroden“ an, so kann man qualitativ leicht den Halleffect nachweisen. Die Theorie ¹⁾ lehrt, dass der Effect sowohl der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten, als dem Potentialfall an der Stelle der Hallelektroden direct proportional ist; er ist *ceteris parib.* etwa um das 10^6 fache grösser zu erwarten, als bei Elektrolyten, bei denen man ihn seit lange vergeblich nachzuweisen sucht.

Bei Flammgasen liegt neben manchem Experimentellen die Schwierigkeit in Folgendem: Haben wir zwei gleichtemperirte Primärelektroden, so wird der Potentialfall zwischen diesen nahe gleich Null (Fig. 1). Dies mussten wir verhüten; deshalb benutzten wir nach Gleichung (10) die geringere Temperatur der Anode als Depolarisationsmittel, indem durch Verringerung der freien positiven Elektrizität an der Kathode das Anodengefälle und der Potentialfall zwischen den Elektroden wuchs. Hier aber trat folgendes ein: Die „Drehung“, die sich negativ nach der Theorie ergibt, ergab sich nach dem Experiment nicht nur nicht in dem erwarteten absoluten Betrage, sondern sogar positiv, blieb plötzlich aus, und wurde am Ende des Experimentes negativ. Der Potentialfall nahe den Secundärelektroden war unverändert geblieben.

Also die Grösse des Potentialfalles an der Anode verursachte Beschleunigungen der Ionen, die auch im linearen

1) Vgl. z. B. E. Riecke, Göttinger Ber. 1898 Heft 1 p. 17 oder Wied. Ann. 66, p. 563. 1898.

Potentialfalle anhielten, und bewirkten, dass die Geschwindigkeit der negativen geringer als die der positiven Ionen wurde.

Während der langen Dauer der Messung hatte sich dann die Anode so weit erwärmt, dass $u - v$ wieder negativ wurde.

Erst die Erkenntnis, dass hier Beschleunigungen auftreten und nachliessen, giebt die Erklärung; Polarisierung hätte nur das Gefälle ändern, nicht die „Drehung“ umkehren können.

(Eingegangen 27. Mai 1900.)

8. Ueber das Hall'sche Phänomen in Flammengasen; von Erich Marx.

§ 1.

1. Seit der Entdeckung der elektromagnetischen Transversaleffecte durch Hall ist Wilhelm Weber's Hypothese, dass ein galvanischer Strom in einer Wanderung von positiver Elektrizität in der einen Richtung, von negativer in der anderen Richtung besteht, als eine mögliche Interpretation der das Phänomen beherrschenden, schon von Maxwell aufgestellten Gleichungen oftmals herangezogen worden.

Strömt die Elektrizität in einer ebenen, vor der Einwirkung des Magnetismus isotropen Platte, die in ein homogenes magnetisches Feld so gebracht wird, dass die Kraftlinien \perp auf der Platte stehen, so lauten die Gleichungen des Phänomens

$$u + h \cdot v = -\kappa \frac{d\Pi}{dx}, \quad v - hu = -\kappa \frac{d\Pi}{dy}.$$

u , v sind die durch die Flächeneinheit gehenden Stromcomponenten, Π das Potential, κ die spezifische Leitfähigkeit der Platte, h eine Constante, welche der Stärke des Magnetfeldes proportional ist.

Die Darstellung des Phänomens durch diese Gleichungen zwingt, wie öfter schon hervorgehoben, nicht notwendig zu der Hypothese, dass im Metall auf die Fluida ponderomotorische Kräfte, wie die durch das Biot-Savart'sche Gesetz bestimmten, durch das Magnetfeld erregt werden. Maxwell setzte die dem Felde proportionalen Glieder nicht auf die rechte Seite als Zusatzglieder zur elektromagnetischen Kraft, sondern brachte sie, wie oben, als Modification des Leitvermögens an.

Obwohl also die Erklärung des Halleffectes nicht notwendig die Hypothese fordert, dass das Magnetfeld auf die Fluida im Drahte wirkt, als seien diese mit Masse begabt, hat doch diese Vorstellung immer mehr Boden gewonnen, weil sie ein anschauliches Bild der Elektrizitätsleitung in

Metallen ermöglicht.¹⁾ Alle Versuche, eine Convectionstheorie der metallischen Leitung analog der der Elektrolyte zu schaffen, haben ihren wesentlichen Stützpunkt darin, dass die elektro- und galvanomagnetischen Effecte sich anschaulich durch ponderomotorische Wirkungen interpretiren lassen.

2. Positive und negative Ionen mögen sich in Richtung der positiven bez. negativen Axe eines Coordinatensystems mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen; schneiden sie alsdann die in der Richtung der y sich erstreckenden Kraftlinien, so entstehen ponderomotorische Kräfte, welche beiden Ionenarten Geschwindigkeitscomponenten in Richtung der positiven z -Axe erteilen. Diese Geschwindigkeiten werden im allgemeinen für beide Ionenarten verschieden sein, folglich auch die auf die Ionen wirkenden ponderomotorischen Kräfte. Die Folge ist eine Trennung von positiven und negativen Ladungen, und ein Potentialgefälle in Richtung der z -Axe, welches die ursprünglich ungleichen Geschwindigkeiten auf Gleichheit zurückführt.

Es sei de/dz das längs der z -Axe entstehende Potentialgefälle, u, v die Ionengeschwindigkeiten im Potentialfall 1, E die Elektrizitätsmenge pro Grammäquivalent ionisirter Materie, w Valenz eines Ions, dH/dx Potentialfall des Primärstromes, so ergibt sich zunächst

$$(1) \quad \frac{de}{dz} = -w \cdot E(v - u) H \cdot \frac{dH}{dx},$$

oder integriert

$$(2) \quad \iint \frac{de}{dz} dy \cdot dz = - \iint w E(u - v) H \cdot \frac{dH}{dx} dy \cdot dz,$$

demnach wird

$$e = w \cdot E(v - u) H \frac{dH}{dx} (z_2 - z_1).$$

Diese allein durch ponderomotorische Kräfte hervorgerufene elektromotorische Kraft des Halleffectes verursacht

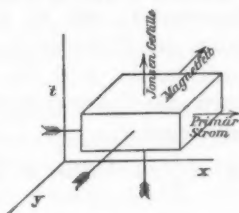


Fig. 1.

1) E. Riecke, Göt. Nachr. p. 17. 1898; Wied. Ann. 66. p. 563.

1898.

einen Ionenfluss in Richtung der z -Axe. Dieser aber ruft andererseits ein entgegengesetztes Concentrationsgefälle hervor sowohl für das dissociirte, wie für das nicht-dissociirte Salz. Die Gleichgewichtsbedingung ist erfüllt, wenn die Strömung des dissociirten Salzes in Richtung der positiven z compensirt wird durch die des nicht-dissociirten in entgegengesetzter Richtung. Bezeichnen wir mit R die Gasconstante, mit t die Temperatur, mit G die Geschwindigkeit des undissociirten Salzes im Potentialfall 1, mit c die Concentration des dissociirten, mit $\varphi(c)$ die des undissociirten Salzes, so wird die durch das Concentrationsgefälle modificirte Gleichung (1) für jede Ionenart

$$(3) \quad u \frac{de}{dx} = u^2 w \cdot E \cdot H \frac{d\Pi}{dx} - \frac{Rt}{w \cdot Ec} u \frac{dc}{dx} \left\{ 1 + \frac{2G\varphi^1(c)}{u} \right\},$$

$$(4) \quad v \frac{de}{dx} = -v^2 w \cdot E \cdot H \frac{d\Pi}{dx} + \frac{Rt}{w \cdot Ec} v \frac{dc}{dx} \left\{ 1 + \frac{2G\varphi^1(c)}{v} \right\}.$$

Im Falle vollständiger Dissociation verschwinden die Glieder mit G und die Addition und Integration der Gleichungen ergibt

$$e = w \cdot E \frac{(v-u)}{2} \frac{d\Pi}{dx} (z_2 - z_1) \cdot H,$$

also die Hälfte des ohne Berücksichtigung des Concentrationsgefälles erhaltenen Wertes.

Wir haben hiernach den Quotienten

$$\frac{e}{x} \bigg/ \frac{\Pi}{x} : H,$$

den man als Rotationscoefficient bezeichnet, gleich dem halben Geschwindigkeitsüberschuss der einen Elektricität gegenüber der anderen erhalten. Die hier nach Hrn. Donnan¹⁾ gegebene Ableitung bedient sich der in der Theorie der Gase bez. wässeriger Lösungen als richtig erkannten Anschauungen. Viel früher gelangte Boltzmann²⁾, ohne speciellere Annahmen, auf Grund des Weber'schen Gesetzes zu dem gleichem Ausdruck für den Rotationscoefficienten.

3. Man braucht demnach nur den halben Geschwindigkeitsüberschuss der einen Ionenart gegenüber der anderen zu

1) F. G. Donnan, Phil. Mag. (5) 46. p. 465. 1898.

2) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 94. p. 2. 1896.

bilden, um die Grösse des zu erwartenden Halleffectes bei bestimmter Feldstärke und gegebenem Potentialfall auszurechnen. Für Elektrolyte ergibt sich, dass selbst bei Feldstärken von 10^6 abs. Einheiten und einem Potentialfall von 1 Volt/cm die elektromotorische Kraft des Halleffectes den Wert von 10^{-8} — 10^{-7} Volt nicht übersteigt. Das Problem des Halleffectes in Elektrolyten, das die Herren Roiti¹⁾, Florio²⁾, Chiavassa³⁾ mit negativem Erfolg in Angriff nahmen, wird hiernach wohl schwerlich jemals experimentell quantitativ untersucht werden können.⁴⁾

4. Boltzmann⁵⁾ hat an einer plattgedrückten Geissler'schen Röhre gezeigt, dass bei Anbringung entsprechender Elektroden sich den elektromagnetischen Transversal- und Longitudinaleffecten analoge Erscheinungen beobachten lassen. Der Elektrizitäts-transport dürfte hier wohl nur von negativen Theilen übernommen sein, und ferner erscheint hier eine quantitative Prüfung der Deutung des Sinnes und der Grösse des Rotationscoefficienten nach der convectiven Interpretation wegen der Unkenntnis der Abhängigkeit der Bewegungsgrösse des Ions von der elektromotorischen Kraft nicht möglich.

§ 2.

1. Wohl die einzige Möglichkeit, den Halleffect quantitativ zu untersuchen, bietet, soweit ich sehe, das Problem der Flammenleitung im Magnetfelde. Hier ist der Vorgang der Elektrizitätsleitung zuerst von Arrhenius⁶⁾ klar gestellt. Der Elektrizitäts-transport findet durch elektrolytisch dissociirte Ionen statt. Die Geschwindigkeit der Ionen im Potentialfall 1 ist etwa um das 10^6 fache grösser als bei Elektrolyten und wesentlich ver-

1) A. Roiti, Atti dell. R. Acc. dei Lincei 12. p. 397. 1882; Journ. d. Phys. 83.

2) F. Florio, Il nuovo Cimento (4) 4. p. 106. 1896.

3) Chiavassa, Elettrecista 6. 1897.

4) Die positiven Resultate von Bagard, Journ. de Phys. (3) 5. p. 499. 1896, dürften ohne Zweifel störenden Umständen zuzuschreiben sein; vgl. hierüber Donnan, l. c. und van Everdingen, Comm. from Phys. Lab. Leiden 41. 1898.

5) L. Boltzmann, Wied. Ann. 31. p. 789. 1887.

6) S. Arrhenius, Wied. Ann. 42. p. 18. 1891.

schieden für das positive und negative Ion^{1) 2)}, sodass nach Formel (2) der zu erwartende Halleffect etwa eine Million mal so gross ist, als bei Elektrolyten.

2. Die physikalischen Schwierigkeiten, die das Problem bei Flammgasen zunächst bietet, liegen in der Abweichung vom Ohm'schen Gesetz. Der Potentialfall zwischen zwei Elektroden findet in der Flamme in Folge des schon bei geringen elektromotorischen Kräften eintretenden Sättigungsstromes wesentlich an den Elektroden statt. In der Mitte zwischen den Elektroden, wo die Secundärelektroden anzubringen sind, ist das Gefälle sehr gering, und da die Grösse des Halleffectes der des Potentialfalles an der Stelle der Halbelektroden proportional ist, ist die Experimentalanordnung so zu treffen, dass der Potentialfall in der Mitte möglichst beträchtlich wird.

Um dies zu erreichen, ist folgendes zu beachten. Die Grösse der freien positiven Elektrizität, die sich an der Kathode ansammelt, ist zum Teil abhängig von der Temperatur der Anode und Kathode.³⁾ Bezeichnet $d\Phi/dx$ den Potentialfall an einer Elektrode, $(d\Phi/dx)_m$ den in der Mitte, so ergibt die Integration der Poisson'schen Gleichung für die Grösse der freien Elektrizität den Ausdruck

$$\int \rho dx = - \frac{\left[\frac{d\Phi}{dx} - \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_m \right]}{4\pi}.$$

Wenn also die freie Elektrizität an einer der beiden Elektroden geändert wird, so ändert sich der Wert des Zählers auf der rechten Seite. Da der absolute Betrag der Klammer stets positiv ist⁴⁾, so ist ersichtlich, dass der Potentialfall in der Mitte stets dann sehr gering sein muss, wenn er an der positiven oder der negativen Elektrode sehr gering ist. Hat man nun gleich temperirte Primärelektroden, so findet der ganze Potentialfall fast ausschliesslich an der Kathode statt.

1) H. A. Wilson, Phil. Trans. Roy. Soc. of London 193. p. 499. 1899.

2) E. Marx, Gött. Nachr. p. 34. 1900; Ann. d. Physik 2. p. 820. 1900.

3) Vgl. E. Marx, l. c. p. 806.

4) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 49. 1899.

Solange demnach die Elektroden gleich temperirt sind, ist es nicht möglich, einen Potentialfall von beträchtlicher Grösse zwischen den Elektroden zu erhalten. Um dieses zu erreichen, ist das positive Polarisationsgebiet an der Kathode zu verkleinern, das negative an der Anode zu vergrössern. Hierzu braucht man nur die Anode auf wesentlich geringerer Temperatur als die Kathode zu halten, alsdann nimmt die freie positive Elektrizität an der Kathode ab. Dass hierdurch nicht nur der Potentialfall an der Anode wächst, sondern auch der zwischen den Elektroden, haben wir früher gezeigt.¹⁾ Für unser Problem folgt hieraus, dass durch die aus physikalischen Gründen notwendige Temperaturverschiedenheit der Elektroden, Symmetrie, der Experimentalanordnung, welche die Umkehr des Zeichens der Elektroden erlaubt, unmöglich ist. Wir müssen stets die heissere Elektrode zur Kathode machen, würden cet. par. bei Umkehr des Primärstromes ganz andere Verhältnisse erhalten, können demnach bei der Untersuchung des Halleffectes in Flammengasen die Richtung des Primärstromes nicht umkehren.

3. Neben dieser verschiedenen Temperaturverteilung erweist sich die Grösse des Potentialfalles zwischen den Elektroden wesentlich bedingt durch die Verteilung des absolut gemessenen Potentials an diesen. Dass der Potentialfall nicht allein durch die Potentialdifferenz an den Elektroden bedingt ist, sondern auch von der Verteilung des Potentials abhängt, liefert einen weiteren Beweis dafür, dass die elektrolytische Dissociation zum Teil an den glühenden Elektroden erfolgt.

§ 3.

1. Die Anordnung von Brenner und Magnet, sowie die Einrichtung des Apparates zur Erzielung einer constanten Flamme sind in der Arbeit über „Potentialfall und Dissociation in Flammengasen“ beschrieben. Fig. 2 zeigt die Montirung und Anordnung der Elektroden. *S* sind Nonien, die zu den Secundärelektroden führen, *P* Nonien für die Primärelektroden. Erstere bestehen aus hakenartig umgebogenem Platindraht von $\frac{3}{4}$ mm Dicke. Die Primärelektroden sind aus Platinetzen gefertigt von 2 cm² Fläche. Die in Fig. 2 schraffirten Teile bestehen aus Ebonit. *B* ist das obere Stück des Brenners.

1) Vgl. E. Marx, l. c. p. 805.

Die Schaltung geht aus Fig. 3 hervor. *B* ist eine Hochspannungsbatterie von 75 Clarkelementen, die meist bei 12 Clark geerdet sind. Umschalter *I* dient zur Commutirung der Batteriepole. Die Drähte *P* führen zu den Primär-, die *S* zu den Secundärelektroden.

Commutator *II* gestattet die Vertauschung der Elektrodenpaare. *III* schaltet in die Primär- bez. Secundärleitung ein d'Arsonvalgalvanometer *G*, mit Commutator *IV* und Nebenschluss *N* ein. Commutator *V* führt zur Compensation *CE* zwecks Ausgleichung einer in der secundären Leitung zu compensirenden Potentialdifferenz. Die Enden der Secundärleitung sind zum Commutator *VI* geführt, welcher zur Messung des Halleffectes mit einem Dolezalek-Nernstelektrometer, zur Messung des Potentialfalles mit einem Thomson'schen Quadrantenelektrometer Mascart'scher Construction verbunden ist.

Sämtliche Zuleitungsdrähte zu den Wippen stecken in Glasröhren, deren äussere Stanniolhülle geerdet ist. Die Anwesenheit von Flamme und Hochspannung neben sehr empfindlichen Messinstrumenten erfordert das allerpeinlichste Aufpassen und Prüfen auf tadellosen Zustand der Isolation.

Den Commutator *VII* passirt der Starkstrom.

2. Zur Messung des Halleffectes bedienen wir uns des Elektrometers. Die elektrometrische Messmethode ist bei dem grossen Widerstand der Flammengase natürlich der Strommessung weit überlegen, ausserdem ist sie einfacher, indem ein entstehender Longitudinaleffect nicht in Betracht kommt. Das Dolezalek-Nernstelektrometer, dessen vortreffliche Construction sich auch hier bewährte, wurde bei verschiedener Empfindlichkeit verwandt, seine Isolation wiederholt revidirt und geprüft. Die Aichung geschah durch Abzweigen von einem grossen Clark, das durch 20000 Ohm kurz geschlossen war. Die Einstellung des Elektrometers bei Erregung des Feldes erfolgt ausserordentlich ruhig, und dauert einige Sekunden.

Der Potentialfall wurde durch Verschieben des Messdrahtes mit dem Quadrantenelektrometer in Doppelschaltung, Nadel und ein Quadrantenpaar geerdet, bestimmt. Zur Bestimmung

der Constante wurde von der Clarkbatterie abgezweigt, eventuell Calibercorrection angebracht.

Die Nullpunktcompensation der Secundärelektroden geschah, wenn sie benutzt wurde, nach Poggendorf; bei den meisten Messungen wurde sie jedoch nicht verwandt. Eine ganz genaue Nulllage zu erzielen, ist sehr schwer durchführbar. Ich habe deshalb vorgezogen, für jede Stellung des Commutators VI die Nulllage zu bestimmen, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass bei geringer Potentialdifferenz der Hall-elektroden *et. par.* bei Erregung des Feldes die gleiche elektromotorische Kraft erhalten wird, als bei compensirter.

Das Galvanometer diente bei dieser Untersuchung vor allem zur Controle für constanten Gaszufluss. Da der Strom sich sehr ändert, wenn die Temperatur der Elektroden variiert, so bietet die Strommessung einen Ersatz für ein sehr empfindliches Manometer zur Messung des Gasdruckes. Der Luftdruck, welcher Salzlösung in die Flamme zerstäubte, wurde fortgesetzt regulirt, wie dies an anderem Orte beschrieben ist. Die Flammenstellung erfolgte so, dass die untere Elektrode gelb-weiss glühend, die obere hellrot war. *Die heissere Elektrode war stets Kathode.* Die Potentialverteilung ist stets angegeben. Meist war der absolute Wert des Kathodenpotentials 5 mal so gross als der des Anodenpotentials. Die Gründe, welche zu dieser Anordnung führten, sind in den §§ 2 und 3 ausinandergesetzt.

Das Magnetfeld wurde mittels einer Lenard'schen Spirale für vier verschiedene Stellungen der Pole und variirten Magnetisierungsstrom geacht. Die grösste Stromstärke, die ich verwenden konnte, betrug 14 Amp. Bei 1,29 cm Polabstand, der geringsten verwandten Entfernung, erhielt ich $H = 8500$ C.G.S.-Einheiten.

§ 4.

1. Ein Umstand, welcher eine quantitative Messung ausserordentlich erleichtert, liegt darin, dass bei geringer Aenderung der Temperatur der Anode sich *zwar das Potential an der Stelle der Secundärelektroden wesentlich ändert, der Potentialfall aber sehr nahe constant bleibt.* Eine Parallelverschiebung der Curve des Potentialfalles ist aber nach Formel (3) ohne

Einfluss auf die elektromagnetische Drehung der Niveaulinien. Zur Illustration führe ich drei Versuchsreihen an. Die zerstäubte Lösung ist $\frac{1}{2}$ -normal KCl, das Potential der Anode + 12 Cl, das der Kathode - 63 Cl. Von I bis III wurde die Flammenstellung so geändert, dass die Anode sich mehr und mehr erhitzte. Unter N.-St. ist die Noniusstellung notirt, unter Volt die in Volt umgerechneten Ausschläge.

I		II		III	
N.-St.	Volt	N.-St.	Volt	N.-St.	Volt
3,4	0	3,4	3,6	3,4	5,90
3,6	2,09	3,6	1,55	3,7	3,79
3,8	2,37	3,8	1,20	3,8	4,0
4,0	3,47	4,0	0	4,0	3,0
4,2	5,2	4,2	1,1	4,2	1,8

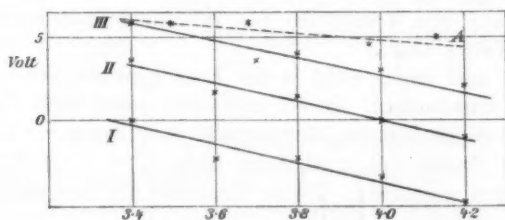


Fig. 4.

In Fig. 4 sind die Beobachtungen dargestellt. Die Parallelverschiebung ist nahe vollständig.

2. Die punktierte Curve *A* enthält vier Beobachtungen, die unter gleichen Bedingungen wie Curve III erhalten sind, jedoch ist die Batterie hier in + 37—38 Clark getrennt; die Zunahme des Potentials der Anode bewirkt also hier, dass der Potentialfall zwischen den Elektroden abnimmt (vgl. §§ 2 und 3).

§ 5. Der Rotationscoefficient bei constanter Flammenconcentration.

1. Wir haben in den §§ 1 bis 4 die Ueberlegungen, welche zu unserer Experimentalanordnung führten, auseinandergesetzt.

Wir gehen nunmehr auf die Prüfung der Constanz des Rotationscoefficienten ein. Nach Formel (3) ist

$$\frac{e}{\pi} \cdot \frac{1}{H} = \text{const.},$$

wenn e die elektromotorische Kraft des Halleffectes, z den Abstand der Secundärelektroden, Π/x den Potentialfall an der Stelle der Hallelektroden und H die Feldstärke bezeichnet. Die Constante hat die Dimension einer Geschwindigkeit und wird als Rotationscoefficient bezeichnet.

Aus den Messungen von v. Ettinghausen und Nernst¹⁾ und denen von van Everdingen²⁾ an Wismutplatten geht hervor, dass bei Variation der Feldstärke von 7 Einheiten auf 16000 bei gleichem Primärstrom der Rotationscoefficient langsam ansteigend, bei etwa 1000 Einheiten ein Maximum erreicht, und von etwa 3500 bis zu 16000 Einheiten auf $\frac{1}{3}$ seines Wertes sinkt.

Wir sind leider nicht in der Lage gewesen, grosse Intervalle zu untersuchen, da wir nicht gut unter 3000 Einheiten herunter gehen konnten, andererseits aber der zur Verfügung stehende Strom die Feldstärke nicht über 8500 Einheiten zu steigern gestattete. Unsere Untersuchung beschränkt sich demnach auf dies Intervall.

Die Folge einer zusammengehörigen Messungsreihe ist die. Zunächst wird der Potentialfall an der Stelle der Hallelektroden bestimmt, alsdann die Secundärelektroden durch Schrauben an den Nonien nahe äquopotential gemacht, und alsdann der Halleffect bei Umkehr der Magnetpole (Stellung A bez. B) und Umkehr der Wippe VI (α bez. β) gemessen. Der Primärstrom kann nach § 2, 2. nicht umgekehrt werden.

Eine solche Messung muss unter fortgesetzter Regulirung des Zerstäuberdruckes und Controlirung der Gaszufuhr geschehen. Durch die übrigen Controlmessungen, welche not-

1) A. v. Ettinghausen u. W. Nernst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (2) 94. p. 592. 1886.

2) E. van Everdingen, Comm. from Phys. Lab. Leiden 1899.

wendig sind bei einem wenig geschlossenen Kraftlinienfelde, bei sehr empfindlichen Messinstrumenten, und der Anwesenheit von Isolationsmaterial gegen Hochspannung nahe einer Flamme, nimmt die Messung mehrere Stunden in Anspruch. Von Fehlerquellen seien nur die, wie mir scheint, gefährlichsten hervor gehoben. Sie bestehen darin, dass erstens ein Salzkörnchen, das sich in dem 0,7 mm weiten Schnitte des Brenners festsetzt, verschulden kann, dass die Anode weniger erhitzt wird, wodurch der Potentialfall wesentlich modificirt werden kann, zweitens darin, dass mangelhafter Isolationszustand des Elektrometers falsche Werte ergibt.

2. In folgenden Tabellen bezeichnet $\Pi_{\text{prim.}}$ das für die betreffende Noniusstelle angegebene Potential mit dem Quadrantenelektrometer QE (Fig. 3), gemessen zwischen den Primärelektroden. Die Noniusstelle ist auf $\frac{1}{10}$ mm angegeben und hat willkürlichen Anfang. α, β sind die Ausschläge bei Erregung des Magnetfeldes vom Nullpunkte aus für die beiden Magnetstellungen A und B am Nernst-Dolezalelektrometer bestimmt.

I. Zerstäubt. KCl 2-normal. Luftdruck 104 cm.

Primärelektroden + 17,22, - 90,40 Volt.

$\Pi_{\text{prim.}}$	Nonius	20,0	17,5	15,0	12,5
	Volt	15,26	13,95	13,27	12,91
Empfindlichkeit: 1 Set. comm. = 0,0078 Volt					
Potentialdifferenz der Hall-elektroden	Magnetstellung		A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel a. 3 Ablesg.)	α	4,6	6,5	10,15 = 0,0796 Volt
		β	4,4	5,1	

Aus $\Pi_{\text{prim.}}$ erhält man den Potentialfall in Volt/cm, wie er in folgender Tabelle unter Π/x angegeben ist (am besten durch Aufzeichnung der Beobachtungen). z ist die Entfernung der Secundärelektroden, H die Feldstärke.

e	z	$\frac{e}{z}$	$\frac{H}{x}$	$D = \frac{e}{z} / \frac{H}{x}$	H	$\frac{D}{H}$
0,0796 V.	1,48 cm	0,05379 $\frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	2,773 $\frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	0,0194	5075	$3,81 \cdot 10^{-6}$

Das Vorzeichen des Coefficienten bestimmt sich nach dem Diagramm Fig. 5 als entgegengesetzt dem Sinne der Feldströme, also negativ, wie bei Wismut.

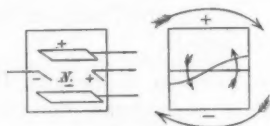


Fig. 5.

In folgender Messungsreihe ist der Primärpotentialfall gegen oben durch Aenderung der Flammenhöhe verstärkt. Hierdurch erleidet die Flamme eine Konzentrationsänderung gegen Messung I; diese Aenderung ist jedoch geringer als 1 Proc., sodass sie hier nicht in Betracht (Beweis in § 4).

II. Zerstäubt. KCl 2-normal. Luftdruck 104 cm.

Primärelektroden + 17,3, - 90,42 Volt.

$H_{\text{prim.}}$	Nonius	31,0	32,78	34,8	37,0	39,0
	Volt	5,36	4,40	3,60	1,80	$\pm 0,3$
Empfindlichkeit: 1 Set. comm. = 0,00490 Volt.						
Potential-differenz der Hall-elektroden	Magnetstellung		A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$	
	Ausschlag in Scalenteilen		14,348	10,575	$28,23 = 0,1386 \text{ Volt}$	
	(Mittel a. 3 Ablesg.)		17,25	14,3		

e	z	$\frac{e}{z}$	$\frac{H}{x}$	$D = \frac{e}{z} / \frac{H}{x}$	H	$\frac{D}{H}$
0,1386 V.	1,60 cm	0,08658 $\frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	6,36 $\frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	0,01361	3600	$3,78 \cdot 10^{-6}$

III. Zerstäubt. KCl 2-normal. Luftdruck 104 cm.

Primärelektroden + 17,23, - 90,4 Volt.

$\Pi_{\text{prim. Ende}}$	Nonius	29,0	32	33	36
	Volt	15,7	14,63	13,71	12,66
Potentialdifferenz der Hall-elektroden	Empfindlichkeit: 1 Set. comm. = 0,00516 Volt				
	Magnetstellung		A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$
	Ausschlag in Scalenteilen	} α	29,95	29,21	57,88 = 0,2987 Volt
	(Mittel a. 3 Ablesg.)		29,88	26,73	
$\Pi_{\text{prim. Anfang}}$	Nonius	30	33	36	40
	Volt	2,16	3,39	4,33	6,69

Bei III ist der Potentialfall vor und nach der Messung des Halleffectes bestimmt. *Das lineare Stück in der Mitte ist um etwa 8 Volt gehoben. Die Parallelverschiebung ist aber eine beinahe vollständige, wie man am besten bei Eintragung in ein Koordinatensystem sieht.*

Der Grund (vgl. §§ 2, 3) für die Grösse dieser Verschiebung liegt darin, dass eine stationäre Wärmeverteilung bei sehr nahestehenden Magnetpolen gar nicht zu erzielen ist. Dass wir also hier quantitative Resultate erhielten, verdanken wir dem günstigen Umstande, dass eine geringe Erhöhung der Temperatur der Anode den Potentialfall in der Mitte nicht ändert (vgl. Fig. 4). Es ergibt sich hiernach für III

e	π	$\frac{e}{\pi}$	$\frac{\Pi}{x}$	$D = \frac{e}{\pi} / \frac{\Pi}{x}$	H	$\frac{D}{H}$
0,2987 V.	1,73 cm	0,1727 $\frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	5,8 $\frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	0,02978	8180	3,64 · 10 ⁻⁶

IV. Zerstäubt. KCl 2 normal. Luftdruck 104 cm.
Potentialverteilung + 12—63 Clark.

$\Pi_{\text{prim.}}$	Nonius	30	32	35	37	40
	Volt	15,57	15,50	19,11	21,48	20,79

Potential- differez der Hall- elektroden	Empfindlichkeit d. Elektrom.: 1 Set. comm.=0,00508 Volt					
	Magnetstellung	A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$		
	Ausschlag in Scalenteilen	$\left. \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 52,92 \\ 43,09 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 42,50 \\ 42,59 \end{array} \right\}$	90,553 = 0,4601 Volt	

e	κ	$\frac{e}{\kappa}$	$\frac{\Pi}{x}$	$D = \frac{e}{\kappa} / \frac{\Pi}{x}$	H	$\frac{D}{H}$
0,4601 V.	1,66 cm	$0,27715 \frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	$8,5 \frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	0,0326	8400	$3,88 \cdot 10^{-6}$

Wir haben in den Messungen I—IV die Parameter H , z und Π/x verändert und stellen die Messungen der Uebersicht wegen zusammen.

KCl 2-normal.

e	κ	$\frac{e}{\kappa}$	$\frac{\Pi}{x}$	$D = \frac{e}{\kappa} / \frac{\Pi}{x}$	H	$\frac{D}{H}$
0,0796 V.	1,48	0,05379	$2,77 \frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	0,0194	5075	$3,81 \cdot 10^{-6}$
0,1386 „	1,60	0,08658	6,36 „	0,0136	3600	$3,78 \cdot 10^{-6}$
0,2987 „	1,73	0,1729	5,8 „	0,0298	8180	$3,64 \cdot 10^{-6}$
0,4601 „	1,66	0,27715	8,5 „	0,0326	8400	$3,88 \cdot 10^{-6}$

Aus diesen Messungen geht hervor, dass innerhalb des untersuchten Intervalles der Rotationscoefficient unabhängig von den drei variirten Parametern, Feldstärke, Potentialfall und Elektrodenabstand ist. Ich habe versucht auch bei noch weiter entfernten Magnetpolen, also geringerem H , den Halleffect zu untersuchen; die Ausschläge sind auch dann noch messbar, aber es ist schwieriger, bei entfernten Polen einen starken, constanten Potentialfall zu erhalten, weil die Flamme wesentlich niedriger brennen muss (§ 2), wenn nicht ein Teil der

Wärme durch die Magnetele von der Anode abgehalten wird. infolge dessen wurde von einer weiteren Variirung der Feldstärke Abstand genommen, und zunächst im Folgenden untersucht, wie weit die erhaltene Constante definirbar ist.

§ 6. Abhängigkeit des Halleffectes von der Concentration der Flamme.

Bei den Messungen des § 5 war die Concentration der Zerstäubung stets 2-normal KCl. Die Ionenconcentration der Flamme variierte gewiss etwas wegen der bei den verschiedenen Messungen ungleichen Erwärmung der Anode, jedoch war kein Einfluss der Concentration auf den Rotationscoefficienten wahrzunehmen. Im Folgendem wurde nun die *Concentration der Zerstäubung* geändert.

I. KCl conc. Luftdruck 104 cm.

Primärelektroden + 17,2, - 90,4 Volt.

$H_{\text{prim.}}$	Nonius	29	30	33	36	39	41
	Volt	5,16	4,17	4,29	2,78	1,97	4,29
Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit d. Elektrom.: 1 Set. comm. = 0,00579 Volt						
	Magnetstellung			A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta} = e \text{ Volt}}{2}$	
	Aus- schlag in Scalentheilen (Mittel aus 3 Ablesg.)	1.	α	7,57	6,9	14,08 = 0,0816 Volt	
			β	7,28	6,42		
		2.	α	10,8	10,82	23,01 = 0,1334 „	
			β	10,72	13,7		

Conc.	e	α	$\frac{e}{\alpha}$	$\frac{H}{x}$	$D = \frac{e}{\alpha} / \frac{H}{x}$	H	$\frac{D}{H}$
3,8-n.	0,0816 V.	1,58	0,05165	2,7 $\frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	0,01913	5120	$3,736 \cdot 10^{-6}$
3,8 „	0,1334 „	1,58	0,08441	2,7 „	0,03126	8300	$3,766 \cdot 10^{-6}$
Mittel							$3,750 \cdot 10^{-6}$

II. KCl 2-normal (vgl. § 5) = $3,78 \cdot 10^{-6}$.

III. KCl $\frac{1}{2}$ -normal. Luftdruck 104 cm.

Primärelektroden + 17,3, - 90,4 Volt.

$\Pi_{\text{prim.}}$	Nonius	34	36	38	40	42
	Volt	3,6	1,55	1,20	0	1,1
Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit d. Elektrom.: 1 Set. comm. = 0,0049 Volt					
	Magnetstellung		A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta} = e \text{ Volt}}{2}$	
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel aus 3 Ableg.)	1. α	32,33	33,42	66,15 = 0,3279 Volt	
		β	33,10	33,45		
		2. α	23,12	19,22	42,72 = 0,2093 "	
		β	22,75	10,35		

Conc.	e	π	$\frac{e}{\pi}$	$\frac{\Pi}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
$\frac{1}{2}$ -n.	0,9270 V.	1,687	0,1944	5,5 $\frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	0,03535	8430	$4,19 \cdot 10^{-6}$
$\frac{1}{2}$ "	0,2093 "	1,687	0,1241	5,5 "	0,02256	5220	$4,32 \cdot 10^{-6}$

Mittel $4,26 \cdot 10^{-6}$

IV. KCl $\frac{1}{4}$ -normal. Luftdruck 104 cm.

Primärelektroden + 17,2, - 90,4 Volt.

$\Pi_{\text{prim.}}$	Nonius	32	34	35	36	38
	Volt	3,75	3,40	3,55	2,71	1,84
Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit d. Elektrom.: 1 Set. comm. = 0,00719 Volt					
	Magnetstellung		A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta} = e \text{ Volt}}{2}$	
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel a. 3 Ablag.)	α	10,57	10,46	20,315 = 0,1461 Volt	
		β	10,70	8,9		

Conc.	e	α	$\frac{e}{\alpha}$	$\frac{II}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
$\frac{1}{4}$ -n.	0,1461 V.	1,65	0,08851	$3,2 \frac{V}{cm}$	0,02767	5120	$5,40 \cdot 10^{-6}$

V. KCl $\frac{1}{8}$ -normal. Luftdruck 104 cm.
1. Primärelektroden + 17,2, - 90,4 Volt.

$II_{prim.}$	Nonius	29	31	34	37	40
	Volt	8,51	7,94	7,09	6,95	6,1
Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit d. Elektrom.: 1 Set. comm. = 0,00463 Volt					
	Magnetstellung	A		B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$	
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel a. 3 Ablsg.)	} α	23,82	21,07	44,015 = 0,2038 Volt	
			22,49	20,67		

Conc.	e	α	$\frac{e}{\alpha}$	$\frac{II}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
$\frac{1}{8}$ -n.	0,2038	1,89	0,1078	$2,2 \frac{V}{cm}$	0,04903	5220	$9,39 \cdot 10^{-6}$

2. Primärelektroden + 12. - 65 Cl. Luftdruck 104 cm.

$II_{prim.}$	Nonius	27	30	31	33	36	39	41
	Volt	7,83	6,30	5,5	4,79	4,57	2,64	5,35
Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit d. Elektrom.: 1 Set. comm. = 0,00461 Volt							
	Magnetstellung	A		B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$			
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel a. 3 Ablsg.)	} α	31,21	33,17	68,36 = 0,315 Volt			
			35,5	36,84				

Conc.	e	α	$\frac{e}{\alpha}$	$\frac{II}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
$\frac{1}{8}$ -n.	0,315 V.	1,72 cm	0,1831	$3,1 \frac{V}{cm}$	0,05907	8330	$7,09 \cdot 10^{-6}$

Mittel aus 1. und 2. $\frac{D}{H} = 8,24 \cdot 10^{-6}$.

VI. Reine Flamme. Luftdruck 104 cm.
Primärelektroden + 12—65 Cl.

$\Pi_{\text{prim.}}$	Nonius	28,6	31,6	34,6	37,6	40,6	
	Volt	12,92	21,55	25,34	28,76	42,15	
Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit d. Elektrom.: 1 Set. comm. = 0,00438 Volt						
	Magnetstellung	A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta} = e \text{ Volt}}{2}$			
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel a. 3 Ablesg.)	$\left. \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \end{array} \right\}$	168,7	236,8	395,1 = 1,73 Volt		
			168,8	225,94			
Conc.	e	π	$\frac{e}{\pi}$	$\frac{\Pi}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
0	1,73 V.	1,70 cm	1,017	12 $\frac{\text{V.}}{\text{cm}}$	0,0848	8330	10,18.10 ⁻⁶

Wir stellen in folgender Tabelle die erhaltenen Resultate zusammen.

Abhängigkeit des Rotationscoefficienten in der KCl-Flamme von der Concentration der zerstäubten Lösung.

Conc.	$\frac{D}{H}$ beobachtet	$\frac{D}{H}$ berechnet
0-normal	- 10,18 . 10 ⁻⁶	-(10,18 . 10 ⁻⁶
0,082 "	—	- 8,48 . 10 ⁻⁶
0,125 "	- 8,24 . 10 ⁻⁶	—
(0,165 ")	—	- 7,4 . 10 ⁻⁶
0,25 "	- 5,40 . 10 ⁻⁶	—
0,33 "	—	- 5,12 . 10 ⁻⁶
0,50 "	- 4,26 . 10 ⁻⁶	—
0,66 "	—	- 4,59 . 10 ⁻⁶
1,336 "	—	- 4,32 . 10 ⁻⁶
2 "	- 3,78 . 10 ⁻⁶	—
2,67 "	—	- 3,97 . 10 ⁻⁶
3,8 "	- 3,75 . 10 ⁻⁶	—
Conc. Flamme	—	-(3,7 . 10 ⁻⁶)

Auf die Berechnung der unter „berechnet“ stehenden Werte kommen wir später zurück, zunächst gehen wir auf die Frage nach der Eindeutigkeit der erhaltenen Constanten ein.

§ 7.

1. Nach § 1 ist die physikalische Bedeutung des Rotationscoefficienten der halbe Geschwindigkeitsüberschuss der einen Ionenart über die andere, unter der Voraussetzung vollständiger Dissociation und unter der Voraussetzung, dass der durch ponderomotorische Kräfte verursachte Ionenfluss ein Konzentrationsgefälle in entgegengesetzter Richtung hervorruft. Man pflegt nun die Beweglichkeiten der Ionen in $(\text{cm/sec})/(\text{Volt/cm})$ anzugeben. Es sind demnach die für D/H erhaltenen Werte mit 10^8 zu multipliciren, um die erhaltenen Zahlen mit den aus den Geschwindigkeitsbestimmungen erhaltenen Werten zu vergleichen.

2. Nach den Messungen von H. A. Wilson beträgt die Geschwindigkeit des OH-Ions im Potentialfall 1 Volt/cm etwa 1000 cm/sec, die des K-Ions etwa $\frac{1}{17}$ dieses Wertes.¹⁾ Wir erhielten aus den Berechnungen aus dem Potentialfalle und Strome für das negative Ion ebenfalls etwa 1000 cm/sec, für das positive etwa 200 cm/sec, indem wir in der Flamme Lösungen von $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{20}$ -normal KCl zerstäubten und der Rechnung die Annahme zu Grunde legten, dass die Oberflächendissociation klein gegen die Volumendissociation sei.²⁾

Die so erhaltenen Geschwindigkeitswerte gelten, solange die Grundannahme des Ohm'schen Gesetzes, die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Kraft, gewahrt ist. Wir haben den Bereich, innerhalb dessen eine solche Proportionalität angenommen werden kann, an anderem Orte untersucht, und kamen zu dem Resultate, dass bei gleichtemperirten Elektroden schon bei 2 Volt Beschleunigungen der Ionen zu erwarten sind, dass man dagegen viel höhere elektromotorische Kräfte anwenden kann, ohne wahre Abweichungen vom Ohm'schen Gesetze zu erhalten, wenn man die Temperatur der Anode wesentlich niedriger als die der Kathode hält.²⁾ Nun aber betrugen hier die elektromotorischen Kräfte 75 Clarks, und infolge dessen wird der Potentialfall an den Elektroden die Grenzen der Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes weit übersteigen.

Infolge dessen sind die bei 75 Clark Potentialdifferenz erhaltenen Drehungscoefficienten nicht streng definirbar, da durch

1) H. A. Wilson, l. c. p. 517.

2) E. Marx, l. c. p. 813.

das Einsetzen von Beschleunigungen der einfache Zusammenhang zwischen Kraft und Geschwindigkeit aufhört.

Dass hier so hohe Potentialdifferenzen gewählt wurden, geschah deshalb, weil die Schwierigkeiten der ganzen Untersuchung noch wesentlich erhöht werden, wenn der Potentialfall zwischen den Elektroden geringer wird als bei diesen Potentialdifferenzen.

Wir führen nunmehr Messungen an, welche bezwecken zu untersuchen, wie weit obige Zahlen durch Beschleunigungen der Ionen eine Modification gegenüber denen bei Gültigkeit der Grundannahme des Ohm'schen Gesetzes erhalten haben.

Die Experimentalanordnung ist so gewählt, dass Beschleunigungen vermieden werden¹⁾; die Anode wesentlich kälter als die Kathode; die Potentialverteilung an den Elektroden + 1 Cl, - 2 Cl. Concentrirtere Lösungen, wie oben zu untersuchen, ist hier nicht angängig, weil mit abnehmendem Sättigungsstrom der Potentialfall in der Mitte abnimmt. Die Concentration der Zerstäuberlösung ist deshalb $\frac{1}{20}$ -normal genommen. Gerade die Anordnung wählten wir bei der erwähnten Bestimmung der Grösse der Wanderungsgeschwindigkeiten aus Potentialfall und Strom. Das Quadrantenelektrometer ist in Quadrantenschaltung.

I. KCl $\frac{1}{20}$ -normal. Luftdruck 104 cm. Potentialverteilung +1, -2 Cl.

$\Pi_{\text{prim.}}$	Nonius	1,82	2,00	2,20	2,60	2,72
	Volt	0,29	0,34	0,43	0,89	0,89
Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Sct. = 0,00539 Volt					
	Magnetstellung	A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$		
	Ausschlag i. Scalenteilen (Mittel aus 3 Ablesg.)	α	-3,48	-3,08	6,65 = 0,0358 Volt	
		β	+2,94	+3,85		
e	z	$\frac{e}{z}$	$\frac{\Pi}{x}$	H	$\frac{D}{H}$	
0,0358 Volt	1,41 cm	0,02542	0,732 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	4750	$7,314 \cdot 10^{-6}$	

1) E. Marx, l. c. p. 813.

Bei den folgenden Messungen ergab sich der Potentialfall stets genau wie oben; genauere Angaben erscheinen demnach unnötig.

II. KCl $\frac{1}{20}$ -normal. Luftdruck 104 cm. Potentialverteilung +1, -2Cl.

Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Set. = 0,00472 Volt					
	Magnetstellung	A	B	$A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta} = e$ Volt		
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel aus 3 Ablesg.)	α	β	13,17 = 0,06216 Volt		
		-4,715	-6,233			
		+6,425	-8,97			
e	α	$\frac{e}{\alpha}$	$\frac{II}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
0,06216 Volt	1,485 cm	0,04185	0,732 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	0,0572	3075	$7,082 \cdot 10^{-6}$

III. KCl $\frac{1}{20}$ -normal.

Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Set. = 0,00490 Volt					
	Magnetstellung	A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e$ Volt		
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel aus 3 Ablesg.)	α	β	10,23 = 0,05019 Volt		
		-3,99	+6,38			
		+4,1	-5,99			
e	α	$\frac{e}{\alpha}$	$\frac{II}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
0,05019 Volt	1,60 cm	0,03137	0,7317 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	0,04297	5310	$8,093 \cdot 10^{-6}$

Die Abweichung der erhaltenen Coefficienten untereinander ist grösser als bei stärkerem Potentialfall. Der mittlere Wert wird

$$\left. \begin{array}{l} 7,314 \\ 7,082 \\ 8,093 \end{array} \right\} = 7,5 \cdot 10^{-6} = 750 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

Oben erhielten wir für $\frac{1}{20}$ -normal KCl den Wert
 $8,24 \cdot 10^{-6}$.

Für $\frac{1}{20}$ -normal würde er nach der Tabelle p. 816 etwa

$$8,5 \cdot 10^{-6} \quad \text{oder} \quad 850 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

sein.

Wir finden demnach auch hier durch die Untersuchung des Halleffectes den auf anderem Wege gezogenen Schluss bestätigt, dass bei Potentialdifferenzen von 75 Clark Beschleunigungen der Ionen an den Elektroden auftreten, sodass die Geschwindigkeit der negativen Ionen infolge des starken Gefälles an der Kathode auch unter linearem Potentialfall erhöht bleibt.

3. Der für den Rotationscoefficienten unter Bedingungen, bei welchen die Gültigkeit der Grundannahme des Ohm'schen Gesetzes sehr wahrscheinlich ist, erhaltene Wert lässt sich direct mit dem aus Potentialfall und Strom berechneten vergleichen.

Hr. Wilson erhielt etwa 940 cm/sec. Demnach sollte, wenn die Dissociation vollständig wäre,

$$\frac{D}{H} = \frac{u-v}{2} \sim 470 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

sein.

Wir erhielten hier für D/H 750 cm/sec, also einen beträchtlich grösseren Wert des Rotationscoefficienten. Es soll nunmehr, trotz des Spielraumes, den die Fehlergrenzen der Messung der Geschwindigkeit der Ionen hier zulassen, zugeesehen werden, ob die Differenz zwischen Rotationscoefficient und halber Geschwindigkeitsdifferenz aus physikalischen Gründen in dem erhaltenen Sinne erklärbar ist.

Wir haben die von Hrn. Donnan für das Problem des Halleffectes in Elektrolysen aufgestellte, und für den Fall vollständiger Dissociation integrierte Differentialgleichung oben § 1,2. wiedergegeben. Bezeichnen wir die Klammergrössen in (3) und (4) mit L und M , so wird

$$\frac{de}{dx} = \frac{\omega s}{L+M} (Lv - Mu) H \cdot \frac{dH}{dx}.$$

$L=1$, $M=1$ liefert das für vollkommene Dissociation erhaltene Resultat; für einen nicht vollständig dissociirten Elektrolyt ist L und $M > 1$. Da $M < L$, wenn $v > u$, so wird

$$\frac{Lv - Mu}{L+M} > \frac{v-u}{2}.$$

Wir müssen daher einen grösseren Wert von D/H erhalten, wenn der Dissociationsgrad der Flamme klein ist.

Nun geht aus der Arbeit von Arrhenius¹⁾ hervor, dass in Flammgasen die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Concentration der Flamme ist. Dieses Resultat ist nur vereinbar mit den Gesetzen der Elektrolyse, solange der Procentsatz des dissociirten Salzes sehr gering ist gegen den des nicht dissociirten.

Dies folgt direct aus der Gleichgewichtsgleichung

$$x^2 = \frac{K}{C} (1 - x)$$

(wo x gleich Dissociationsgrad, K gleich Dissociationsconstante und C gleich Concentration ist); für den Fall, dass x gegen 1 verschwindet, wird, da das Leitungsvermögen eines Elektrolyten gleich $x \cdot u_{\infty} \cdot C$ ist, u_{∞} aber für denselben Elektrolyt constant ist, das Leitungsvermögen der Quadratwurzel aus der Concentration proportional.

Aus der Gültigkeit des Arrhenius'schen Quadratwurzelgesetzes folgt also eine sehr geringe Dissociation des zerstäubten Salzes, und da v wesentlich grösser ist als u , so ergibt sich nach obigem die Differenz zwischen dem erhaltenen Rotationscoefficient und der halben Geschwindigkeitsdifferenz der Ionen aus physikalischen Gründen in dem erhaltenen Sinne als notwendig.

4. Kehren wir nunmehr zu der Abhängigkeit des Rotationscoefficienten von der Flammenconcentration zurück. Nach § 6 nimmt mit steigender Concentration der Halleffect ab. Da der Dissociationsgrad der Flamme bei steigender Concentration abnimmt, kann nach dem unter 3. dieses Paragraphen Gesagten die Aenderung des Rotationscoefficienten nicht durch die mit steigender Concentration grösser werdende Menge undissociirten Salzes erklärt werden, da eine solche einen entgegengesetzten Gang der Drehung verursachen würde. Der Grund der Aenderung ist also hier ein anderer.

Betrachten wir zunächst die reine Flamme. Die Grösse des hier erhaltenen Rotationscoefficienten lässt vermuten, dass die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten der Träger der Elektrizität sehr viel grösser ist, als in der Kaliumflamme.

Um zu sehen, ob diese Vermutung richtig ist, ist nur

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. 42. p. 66. 1891.

nötig, den Potentialfall in der reinen Flamme mit dem in der Kaliumflamme zu vergleichen.

Die Aenderung des Verhältnisses der Schichtdicken der freien Elektrizität ergibt, wenn wir die Elektrode für die reine Flamme auf gleicher Temperaturdifferenz, wie die Elektrode der Kaliumflamme halten, angenähert das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Träger der Elektrizität. Indem es wahrscheinlich ist, dass die Verschiebung des Wendepunktes nicht etwa vorhandenen Recombinationen der Ionen, sondern der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der im Volumen der Flamme erzeugten Ionen zuzuschreiben ist.¹⁾

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Messung. Das Elektrometer war in Doppelschaltung.

Die Potentialverteilung ist +12, -63 Clark.

Potentialfall in der Bunsen-flamme		Potentialfall bei $\frac{1}{16}$ -normal KCl-Zerstäubung	
Abstand von der Anode	Volt	Abstand von der Anode	Volt
—	17,19	—	17,19
0,2 mm	9,33	0,1 mm	16,78
0,4 „	7,86	0,2 „	13,95
0,6 „	8,56	0,4 „	6,77
1,0 „	5,86	0,8 „	—
2,0 „	4,73	1,3 „	6,42
4,0 „	3,38	3,3 „	7,26
7,0 „	—	4,3 „	6,77
10,0 „	2,26	6,3 „	7,26
12,0 „	16,56	9,3 „	7,46
13,0 „	31,01	11,8 „	7,48
14,0 „	40,93	13,3 „	7,47
15,0 „	58,64	14,3 „	15,16
15,3 „	66,46	14,8 „	33,47
15,4 „	72,93	15,0 „	34,37
15,9 „	90,35	15,2 „	44,98
		15,3 „	54,34
		15,4 „	65,4
		15,8 „	90,35

1) E. Marx, Ann. d. Phys. 2. 1900.

In Fig. 6 sind die erhaltenen Werte eingetragen. Der Potentialverlauf in Fig. 6 macht es wahrscheinlich, dass das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in der Kaliumflamme sehr viel kleiner als in der reinen Flamme ist, da ja ersichtlich, dass das Verhältnis der Schichtdicken freier Elektrizität an den Elektroden sich in diesem Sinne verschoben hat (vgl. vorige Arbeit p. 779).

Es ist schwer zu erweisen, welche Teilchen in der reinen Flamme den Elektrizitätstransport übernehmen.

Arrhenius¹⁾ glaubte auf eine convective Uebertragung durch Gaspartikelchen schliessen zu müssen, es erscheint mir

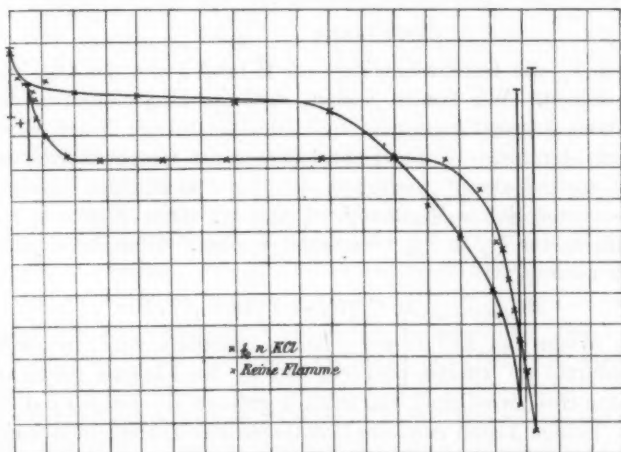


Fig. 6.

jedoch viel Wahrscheinlichkeit zu haben, dass die Elektrizitätsleitung in der reinen Flamme genau wie in Alkaliflammen auf Hydrolyse beruht, dass also auch hier das OH-Ion das Kation ist, und das H-Ion das Anion ist. Diese Anschauung lässt sich nicht direct experimentell prüfen, da die zerstäubte Wassermenge verschwindend gegen die durch Verbrennung erzeugte ist, also eine Concentrationsänderung der Bunsenflamme für die H-Ionen nicht zu erreichen ist. Die unipolare Leitung in der reinen Flamme, welche in der verschiedenen

1) S. Arrhenius, l. c.

Wanderungsgeschwindigkeit begründet ist, spricht aber gegen die Annahme einer Leitung durch Gaspartikel, während die Annahme, dass die in der reinen Flamme sich sehr langsam bewegendenden Ionen H-Ionen sind, vielleicht auch wegen des geringen Atomgewichtes plausibel erscheint; bei den Alkalisalzen ist, wie wir später zeigen werden, die Wanderungsgeschwindigkeit dem Atomgewicht proportional.

5. Nehmen wir also an, dass die Leitung der reinen Flamme durch das H-Ion und OH-Ion erfolgt. Alsdann würde sich im Falle vollständiger Dissociation für den Rotationscoefficienten der reinen Flamme ergeben:

$$R_{\text{Reine Flamme}} = \frac{U_H - V}{2},$$

wenn U_H die Geschwindigkeit des H-Ion, V die des OH-Ions bezeichnet. Wir fanden vorhin, dass die Dissociation in der Flamme äusserst gering ist, und erhielten infolge dessen einen Wert, der nicht $\frac{1}{2}$ des Ueberschusses der Geschwindigkeiten war, sondern etwa $\frac{5}{6}$ derselben ist. Um dem Einfluss des nicht dissociirten Salzes Rechnung zu tragen, muss demnach der Zahlenfactor $\frac{1}{2}$ in $\frac{5}{6}$ verwandelt werden. Hiernach ergibt sich nach p. 816

$$R_{\text{Reine Flamme}} = \frac{5}{6} (U_H - V) = 10,18 \cdot 10^{-6}.$$

Wenn nun KCl in der Flamme zerstäubt wird, so wird hierdurch ein zweites positives Ion in die Flamme gebracht, dessen Geschwindigkeit beträchtlich grösser als die des H-Ions ist. Infolge dessen muss der Rotationscoefficient um so kleinere Werte annehmen, je mehr der Einfluss des K-Ions mit wachsender Concentration zur Geltung kommt. Wir wollen nach der Tabelle p. 816 annehmen, dass $3,7 \cdot 10^{-6}$ ein Grenzwert für vollständige Concentration der Flamme für K-Ionen ist, sodass der Einfluss der langsamer wandernden H-Ionen vernachlässigt werden kann.

Um dem Einfluss der grösseren Wanderungsgeschwindigkeit (vgl. p. 820) annähernd gerecht zu werden, möge hier der Bruchteil des Geschwindigkeitsüberschusses der Ionen $\frac{4}{6}$ angenommen werden, sodass

$$R_{\text{K-Fl.}} = \frac{4}{6} (U_K - V) = 3,7 \cdot 10^{-6}$$

zu setzen wäre.

Zwischen diesen Grenzwerten für reine Flamme und concentrirte Flamme wird sich demnach der Rotationscoefficient stetig ändern, und zwar nach Maassgabe der Concentration der positiven Ionen. n und m seien Functionen der Anzahl H bez. K -Ionen, alsdann kann man setzen

$$R = \frac{5}{6} \left(\frac{n U_H + m U_K}{n + m} - V \right),$$

für $n = m$ folgt

$$R_{n=m} = \frac{5}{6} \left(\left(\frac{U_H + U_K}{2} \right) - V \right).$$

Durch Addition von $R_{K\text{-Flamme}}$ und $R_{\text{Reine Flamme}}$ ergibt sich

$$\frac{U_H + U_K}{2} - V = 8,88 \cdot 10^{-6}$$

also

$$R_{n=m} = 7,4 \cdot 10^{-6}.$$

Tragen wir die Logarithmen der Normalität der zerstäubten Lösung als Abscissen, die Rotationscoefficienten als Coordinaten auf, so ergibt sich durch Interpolation, dass der Rotationscoefficient $7,4 \cdot 10^{-6}$ der Zerstäubung von 0,165-normal KCl entsprechen würde. Wird nun eine doppelt so concentrirte Lösung zerstäubt, so kommt doppelt soviel Salz in die Flamme, da sowohl das dissociirte, wie das nicht dissociirte Salz den Rotationscoefficient beeinflusst, erscheint die Annahme plausibel, dass bei Zerstäubung von 0,33-normal KCl der Einfluss des zerstäubten Salzes doppelt so stark, als bei 0,165-normal gegenüber der reinen Flamme für den Rotationscoefficient ins Gewicht fällt.

Die unter „ber.“ stehenden Zahlen in der Tabelle § 6, 2 sind unter dieser Annahme berechnet.

Für $m > n$ wurde der Coefficient $\frac{4}{6}$, für $m \leq n$ $\frac{5}{6}$ angenommen, gemäss der Bemerkung auf p. 820. Wir kommen also nach der Tabelle p. 816 zu dem Resultat: *Der beobachtete Einfluss der Concentration der Flamme auf die Grösse des Rotationscoefficienten ist aus der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit des Trägers der positiven Elektricität in der reinen und in der der K-Flamme vollkommen verständlich, und die Grössenordnung des Rotationscoefficienten selbst ist die, wie sie nach der Theorie zu erwarten war.*

§ 8.

1. Aus dem Vorigen geht hervor, dass ein Rotationscoefficient für ein Salz in der Flamme nur dann eindeutig definirbar ist, wenn man angiebt, wie gross die primärelektromotorische Kraft gewesen ist, und ferner wie concentrirt das Salz in der Flamme ist.

Würde man mit geringen elektromotorischen Kräften wie in § 7, 2. beschrieben, auskommen können, so wäre die erste Angabe unnötig, indem bei Gültigkeit der Grundannahme des Ohm'schen Gesetzes die Geschwindigkeit eines Ions im Potentialfall 1 stets constant ist. Bei Anwendung von Potentialdifferenzen von 75 Clark stellten wir fest, dass auch im Gebiete linearen Potentialfalles die Ionengeschwindigkeiten grösser sind, als wenn der gleiche Potentialfall die Fortsetzung weniger steil abfallender Polarisationsgebiete bildet.

Nach dem in § 2 Gesagten lässt sich der Potentialfall zwischen den Primärelektroden steigern durch günstige Regulirung der Temperaturdifferenz der Elektroden. Um demnach für die erhaltenen Constanten nicht eine empirische Reduction auf Ohm'sches Gesetz vornehmen zu müssen, welche man aus der Untersuchung bei sehr schwachen Ionenconcentrationen mit schwachen elektromotorischen Kräften wie in § 7 herleiten kann, erschien es zur Erzielung einer einfacheren Definirbarkeit wünschenswert, nach § 2 den Potentialfall zwischen den Elektroden durch günstige Regulirung des Temperaturverhältnisses zwischen Anode und Kathode zu steigern, und infolge dessen auch bei geringer Potentialdifferenz der Primärelektroden Bedingungen zu erreichen, die eine quantitative Untersuchung des Halleffectes ermöglichten.

Die in Verfolgung dieses Gedankens auftretenden Complicationen haben wir in der Arbeit über „Potentialfall und Dissociation“ näher untersucht. Es ergab sich, dass bei abnehmender Temperatur der Anode von einer gewissen Temperatur ab die Relativgeschwindigkeit des Anions zu der der Nachbarmolecüle so gering wird, dass Beschleunigungen der Anionen auftreten. Im Folgenden sind einige dieser Messungen angeführt. Sie zeigen, wie die infolge nachlassender Reibung gesteigerte Geschwindigkeit des positiven Ions auch im linearen

Gebiete bestehen bleibt, und sind deshalb für das Problem des Halleffectes principiell von Bedeutung, als sie positive Drehung der Aequipotentiallinien zeigen, also der *Drehung bei Tellur entsprechen, während wir ohne diese künstliche Geschwindigkeits-erhöhung stets die Drehung des Wismuts erhalten würden.*

Für dieses Experiment sind die Maschen der Primärelektroden enger gemacht, sodass die leuchtenden Flammengase die Anode nur gerade erreichen. Die Potentialverteilung ist $+63, -12$ Clark; Feldstärke = 8300 (C. G. S.).

Potential-differenz der Hall-elektroden	Magnetstellung	A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$
Anode schwach rot	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel aus 3 Ablesg.)	α +7,0	-5,8	12,2 = 0,06 Volt
		β -6,1	+3,5	
Anode etwas wärmer	Ausschlag in Scalenteilen	α +0,3	+0,1	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2}$
		β -0,01	+1,1	$\sim 0 \text{ Volt}$

Der Potentialfall ist hier nicht besonders gemessen, die Experimentalbedingungen sind aber genau dieselben, wie in Fig. 1 der vorigen Arbeit.

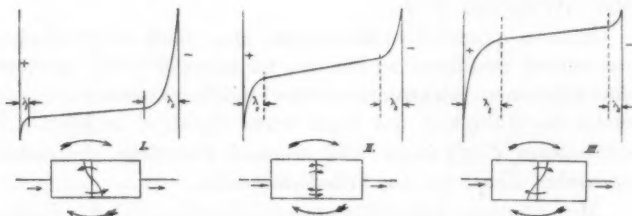


Fig. 7.

In Fig. 7 ist in I Potentialfall und Drehung bei normalen Verhältnissen dargestellt, in II das zuletzt erwähnte Experiment und III zeigt die Umkehr des Phänomens; wir haben hier die Darstellung der Drehung der Aequipotentiallinien gewählt, wie es bei der Drehung in Metallplatten üblich ist.

2. Es ist nicht selbstverständlich, dass bei II, wo die Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen annähernd gleich sein dürften, die elektromotorische Kraft bei Erregung des Magnetfeldes verschwindet. Da beide Ionen in *gleicher* Richtung und mit *gleicher Kraft* senkrecht zu den Kraft- und Stromlinien verschoben werden, müsste ein Concentrationsstrom resultiren, der gleiche Richtung wie die Feldströme hätte, also entgegengesetzt wie in der normalen K-Flamme wäre.

Es ist möglich, dass hierin der Grund liegt, dass wir auch bei vorsichtigem Reguliren der Flammenhöhe ein Entstehen einer geringen Potentialdifferenz der Hallelektroden nicht vermeiden konnten.

§ 9.

1. Es lehrt also § 9, dass es nicht möglich ist, mit der Steigerung der Temperaturdifferenz zwischen Anode und Kathode wesentlich weiter zu gehen, als wir es in oben beschriebener Anordnung zwecks Untersuchung des Halleffectes in der K-Flamme gethan haben, um hierdurch auch bei geringen primären Potentialdifferenzen den Halleffect zu untersuchen. Gehen wir mit der Temperatur der Anode noch weiterherunter, so lässt die Reibung so nach, dass hierdurch die Grenze der Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes, welche für die Grösse des Potentialfalles berechnet wurde, wesentlich nach unten verschoben wird.

Um also quantitative Messungen ohne noch empfindlichere Instrumente ausführen zu können, ist notwendig, bei stärkeren Concentrationen elektromotorische Kräfte anzuwenden, für welche die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes aufhört. *Die so erhaltenen Coefficienten sind demnach Functionen der elektromotorischen Kraft an den Primärelektroden.*

Mit möglichst hoher Flammenconcentration sind wir schon deshalb gezwungen bei der Untersuchung des Halleffectes zu arbeiten, weil wir nur so die den Effect vergrössernde Wirkung der sehr langsam wandernden Träger der positiven Electricität in der reinen Flamme vernachlässigen können.

2. Im Folgenden sind Messungen des Halleffectes in Alkaliflammen aufgeführt. Es wurde überall 2-normale Lösung zer-

stäubt, um den Einfluss der reinen Flamme möglichst zu eliminieren. Nur bei Cäsium wurde 1-normale verwendet, um nicht zu viel des kostbaren Salzes zu benötigen. Potentialverteilung und Anordnung, ist genau wie bei Kalium beschrieben.

LiCl 2-normal.

$H_{\text{prim.}}$	Nonius	31	33	35	37
	Volt	13,98	13,27	12,32	6,916

Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Set. = 0,00317 Volt				
	Magnetstellung	A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$	
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel aus 3 Ablesg.)	α	β	159,82 = 0,5067 Volt	
		- 88,6	+ 79,37		
		+ 84,1	- 67,57		

e	x	$\frac{e}{x}$	$\frac{H}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
0,5067 Volt	1,82 cm	0,2784	4,67 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	0,06682	8400	7,95 · 10 ⁻⁶

NaCl 2-normal.

$H_{\text{prim.}}$	Nonius	39	41	42		
	Volt	5,20	6,82	5,19		
Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Sct. = 0,00318 Volt					
	Magnetstellung	A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$		
	Ausschlag in Scalenteilen	α	β	46,97 = 0,147 Volt		
	(Mittel aus 3 Ablesg.)	β				
		- 29,43	- 15,93			
		+ 21,35	+ 27,23			
e	x	$\frac{e}{x}$	$\frac{H}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
0,147 Volt	1,78 cm	0,0825	3,3 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	0,02429	8330	5,06 · 10 ⁻⁶

RbCl 2-normal.

$H_{\text{prim.}}$	Nonius	35	37	39	41	42
	Volt	15,43	16,84	17,49	19,0	19,37

Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Sct. = 0,00312 Volt					
	Magnetstellung	A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$		
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel aus 3 Ablesg.)	α	- 31,67	+ 35,8	66,145 = 0,2066 Volt	
		β	+ 33,76	- 31,06		

e	x	$\frac{e}{x}$	$\frac{H}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
0,2066 Volt	1,6 cm	0,1296	6 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	0,02152	8200	$2,62 \cdot 10^{-6}$

$H_{\text{prim.}}$	Nonius	3,2	3,5	3,7	4,0
	Volt	5,96	4,477	2,742	0

Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Sct. = 0,00331 Volt					
	Magnetstellung	A	B	$\frac{A_{\alpha+\beta} + B_{\alpha+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$		
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel aus 3 Ablesg.)	α	- 41,83	+ 35,83	72,48 = 0,24 Volt	
		β	+ 36,88	- 30,93		

e	x	$\frac{e}{x}$	$\frac{H}{x}$	D	$\frac{D}{H}$
0,24 Volt	1,62 cm	0,148	6,33 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	0,0234	$2,78 \cdot 10^{-6}$

CsCl 1-normal.

$\Pi_{\text{prim.}}$	Nonius	31,4	33,0	35	37	
	Volt	9,97	11,92	15,22	15,36	
Potential- differenz der Hall- elektroden	Empfindlichkeit des Elektrometers: 1 Sct. = 0,00323 Volt					
	Magnetstellung	A	B	$\frac{A_{a+\beta} + B_{a+\beta}}{2} = e \text{ Volt}$		
	Ausschlag in Scalenteilen (Mittel aus 3 Ablesg.)	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha - 42,5 \\ \beta + 51,43 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} + 49,51 \\ - 53,16 \end{array} \right.$	98,30 = 0,3174 Volt		
e	x	$\frac{e}{x}$	$\frac{\Pi}{x}$	D	H	$\frac{D}{H}$
0,3174 Volt	1,69 cm	0,1878	12,95 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$	0,0145	8300	$1,75 \cdot 10^{-6}$

Die Genauigkeit der hier erhaltenen Rotationscoefficienten wird sich durch eine grössere Anzahl von Messungen natürlich steigern lassen; ich führe hier die Messungen auf, die ich noch in Stockholm ausführen konnte, und hoffe, sie späterhin ergänzen zu können. Für die Alkalisalze bei 2-normaler Zerstäubung und einem Potential der Primärelektroden von +12, -63 Clark ergibt sich hiernach:

	Atomgewicht	Rotationscoefficient	$\sqrt{A \cdot R}$
Cäs	132,9	$- 1,72 \cdot 10^{-6}$	19,88
Rb	85,4	$- 2,7 \cdot 10^{-6}$	24,95
K	39,14	$- 3,78 \cdot 10^{-6}$	23,64
Na	23,05	$- 5,06 \cdot 10^{-6}$	24,3
Li	7,03	$- 7,86 \cdot 10^{-6}$	20,79

Bei Cäs sind 2 Proc. des erhaltenen Wertes abgezogen zur Reduction der Zerstäubung von 1-normaler Lösung (nach der KCl-Curve) auf Zerstäubung von 2-normaler Lösung.

2. Man sieht (Columnne II), dass der Rotationscoefficient mit steigendem Atomgewicht des Anions abnimmt. Nach der Bedeutung des Coefficienten folgt hiernach, dass mit steigendem Atomgewicht die Wanderungsgeschwindigkeit der Alkali-

Ionen zunimmt. Aus der Elektrolyse der Alkalisalze ist der gleiche Gang zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Atomgewicht erwiesen, dagegen kam Arrhenius¹⁾ für Flammengase zu dem entgegengesetzten Schluss, indem er aus einer Loschmidt'schen Diffusionsregel und Ostwald's Gesetz die Beweglichkeiten berechnete. Diese Diffusionsregel ist jedoch weder experimentell noch theoretisch für die hier vorhandene Temperatur erwiesen, sodass aus dem erhaltenen Resultat wohl die Ungültigkeit dieser Loschmidt'schen Regel für diese Temperaturen zu folgern ist, zumal da man auch aus experimentellen Resultaten der Herren Smithells, Wilson und Dawson²⁾ auf eine Zunahme der Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkali-Ionen in Flammgasen mit wachsendem Atomgewicht schliessen kann.

Diese Herren haben zur Darstellung ihrer Leitfähigkeitsmessungen in Flammgasen mit Vorteil eine Formel verwenden können, welche von Thomson und Rutherford³⁾ für die Abhängigkeit von elektromotorischer Kraft und Stromstärke in schwach ionisirten Gasen theoretisch und experimentell begründet ist. Bezeichnet J den Sättigungsstrom, E die elektromotorische Kraft, i den Strom, so gilt für schwache elektromotorische Kräfte

$$c = i + K_1 E$$

und für beliebige

$$J - i = K_2 \frac{E^2}{E^2}.$$

Nun fanden Smithells, Wilson und Dawson für die Alkalisalze, dass die K_2 , welche sie zur Darstellung der Beobachtungen bei den Alkalisalzen verwandten, mit beträchtlicher Näherung umgekehrt proportional dem Atomgewichte sind. Nach der physikalischen Bedeutung³⁾ des K_2 ist dieses dem Quadrate der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten umgekehrt proportional. Hieraus folgt demnach, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten mit wachsendem Atomgewicht zunehmen, in Uebereinstimmung mit dem Gang, den wir oben

1) S. Arrhenius, l. c.

2) A. Smithells, H. A. Wilson, H. M. Dawson, Phil. Trans. Roy. Soc. of London 193. 1899.

3) J. J. Thomson u. E. Rutherford, Phil. Mag. 42. p. 395. 1896.

aus dem Halleffect fanden. Wir befinden uns demnach auch hier in Bezug auf den Rotationscoefficienten der Alkalisalze in qualitativer Uebereinstimmung mit der Theorie; ich kann aber weder für oben erwähnte Smithels-Wilson-Dawson'sche Regel, noch für die nach Columne III, wie es scheint, nicht unbeträchtliche Constanz von $R \cdot \sqrt{A}$ einen plausiblen Grund einsehen.

§ 10.

Aus all diesen Untersuchungen geht hervor, dass der Halleffect in Flammengasen die Grösse hat, wie sie nach den Gesetzen von im Magnetfelde wandernden, elektrischen Theilchen zu erwarten war. Für das oft in Angriff genommene Problem des Halleffectes in Elektrolyten folgt aus der experimentell erwiesenen Identität des Leitungsvorganges in Flammengasen und Elektrolyten die Grösse des Effectes um etwa das 10 fache geringer, folglich wohl überhaupt nie quantitativ verfolgbar. Die von verschiedenen Seiten¹⁾ bei Elektrolyten beobachteten Transversaleffecte, bei Experimentalanordnungen, bei denen Störungen vermieden sein sollen, müssten demnach, wenn letzteres richtig ist, auf Erscheinungen beruhen, deren Deutung in bisherigen Theorien nicht enthalten ist.

Bei unserer Experimentalanordnung haben wir direct die elektromotorische Kraft des Halleffectes elektrometrisch gemessen, und so Complicationen vermieden, welche bei der Strommessung eine Widerstandsänderung und einen eventuell entstehenden thermomagnetischen Effect hervorrufen können. Dass ein Longitudinaleffect existirt, lässt sich leicht nachweisen; quantitative Messungen hierüber werde ich demnächst mittheilen. — Die Methode, die Existenz eines Wärmeeffectes zu untersuchen, beruht auf der unipolaren Leitung. Da die Stellen fehlender unipolarer Leitung isotherm sind, die negativen Ionen aber wesentlich die Leitung der Flamme bedingen, so müsste bei Umkehr des Feldes eine gleiche Potentialdifferenz an zwei Elektroden in der Flamme verschiedenen Strom ergeben. Wir gehen hier nicht näher auf diese Untersuchungen ein, bemerken nur, dass wir trotz der Empfindlichkeit dieser Methode bisher die Existenz eines thermomagne-

1) Vgl. z. B. H. Bagard, Compt. rend. 123. p. 77 u. 1270. 1896.

tischen Effectes nicht erweisen konnten, sie uns deshalb hier nicht vorhanden zu sein scheint.

Für die Interpretation des Halleffectes in Metallen ist durch den hier erbrachten Nachweis, dass Sinn und Grösse des Effectes in elektrolytisch leitenden Salzdämpfen sich aus ponderomotorischen Wirkungen auf wandernde Ionen berechnen lässt, nichts entschieden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass der Halleffect in Metallen sich durch Widerstandsänderungen erklären lässt, wie dies z. B. für die Dissymmetrie des Effectes bei Wismut von van Everdingen erwiesen ist, nimmt man aber auch in Metallen wandernde Teilchen an, so erfordert die verschiedene Drehung die Annahme von positiven und negativen Teilchen, wie dies in den Theorien von Riecke oder Drude geschieht; durch die Annahme von wandernden Teilchen von nur negativem Vorzeichen, die in früheren Theorien öfter gemacht wurde, ist das verschiedene Vorzeichen des Rotationscoefficienten nicht erklärbar.

Vorliegende Untersuchungen wurden von mir im Physikalischen Institut in Kiel begonnen, wo ich als Assistent angestellt war, und in Stockholm beendet. Ich bin Hrn. Prof. Arrhenius für die lebenswürdige Ueberlassung der Apparate zu aufrichtigem Danke verpflichtet. — Mit der Fortsetzung der Untersuchung der „Flammenleitung im Magnetfelde“¹⁾ bin ich augenblicklich in Leipzig beschäftigt.

(Eingegangen 27. Mai 1900.)

1) Vgl. E. Marx, Phys. Zeitschr. 1. p. 375. 1900.

Berichtigungen.

Auf p. 802, Anm. 2) muss es statt p. 820, p. 791 heissen.

„ p. 802,	„ 3)	„ „ „	p. 806, p. 777	„
„ p. 803,	„ 1)	„ „ „	p. 805, p. 775	„
„ p. 817,	„ 2)	„ „ „	p. 813, p. 784	„
„ p. 818,	„ 1)	„ „ „	p. 813, p. 784	„

**9. Ueber das Verhältniß der Leitfähigkeiten
der Metalle für Wärme und für Elektricität;
von Eduard Riecke.**

Die Gleichung, welche Drude¹⁾ für das Verhältniß der Leitfähigkeiten für Wärme und für Elektricität aufgestellt hat, ist von Reinganum²⁾ und von Thiesen³⁾ bei weitergehenden Betrachtungen benutzt worden. Das giebt mir Veranlassung, zunächst die Beziehung klarzustellen, welche zwischen der Gleichung von Drude und der Gleichung besteht, die ich selbst⁴⁾ für jenes Verhältniß gegeben habe. Die Anschauungen, welche von Drude und von mir der Entwicklung der Theorie zu Grunde gelegt wurden, haben soviel Gemeinsames, dass auch in den Resultaten mannigfache Uebereinstimmung von vornherein zu erwarten ist, und in der That kann die Gleichung von Drude als eine Vereinfachung der von mir aufgestellten betrachtet werden. Diese Vereinfachung beruht auf der Annahme, dass die lebendigen Kräfte der Ionen oder Elektronen bei ihrer molecularen Bewegung gleich der absoluten Temperatur multiplicirt mit einer universellen Constanten seien, die durch das Gasgesetz bestimmt wird. Ich habe diese Annahme bei der allgemeinen Entwicklung der Theorie nicht benutzt; einmal war sie zu diesem Zwecke nicht notwendig, und dann schien sie mit den numerischen Daten nicht im Einklang zu stehen, die sich bei der Berechnung der im Magnetfelde auftretenden Effecte ergaben, wenigstens dann nicht, wenn die bewegten negativ elektrischen Theilchen mit den Theilchen der Kathodenstrahlen identificirt wurden, wie das von mir geschehen ist. In beschränkterer

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 566. 1900.

2) M. Reinganum, l. c. 2. p. 398. 1900

3) M. Thiesen, Verhandl. der Deutsch. physikal. Gesellsch. 2. p. 116. 1900.

4) E. Riecke, Wied. Ann. 66. p. 353. 1898.

Weise habe ich von der Drude'schen Voraussetzung Gebrauch gemacht bei der Berechnung der contactelektromotorischen Kräfte, indem ich die lebendigen Kräfte der positiven Ionen verschiedener Metalle gleich gross setzte.

Im allgemeinen habe ich für die molecularen Geschwindigkeiten der positiven und der negativen bewegten Teilchen eines und desselben Metalles die Ansätze benutzt:

$$(a) \quad u_p = c_p \sqrt{T}(1 + \delta t), \quad u_n = c_n \sqrt{T}(1 + \delta t).$$

Sind μ_p und μ_n die ponderabelen Massen der Teilchen, so ist auf Grund der Drude'schen Annahme:

$$(b) \quad \mu_p c_p^2 (1 + 2 \delta t) = \mu_n c_n^2 (1 + 2 \delta t) = 2 \alpha.$$

Die Gleichung, die ich für den Coefficienten der Wärmeleitung gegeben habe, ist (mit derselben Nummer, wie in meiner Abhandlung):

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} k &= \frac{1}{4 \mathfrak{A}} \left\{ \mu_p c_p^3 P_0 l_p^0 + \mu_n c_n^3 N_0 l_n^0 \right\} \sqrt{T} \\ &\times \left\{ 1 + (\delta' + 3 \delta - \beta) t + \frac{2}{3} (\delta' + 3 \delta) T \right\}. \end{aligned} \right.$$

Dabei habe ich nur, entsprechend einer im Nachtrag zu meiner Arbeit gegebenen Verbesserung, die Zahl 3 im Zähler durch 1 ersetzt, und die in der früheren Formel auftretende Zahl α , welche in Wirklichkeit etwas grösser als 1 sein würde, gleich 1 selbst gesetzt. Es kommt das auf eine, ein wenig andere Bestimmung der molecularen Weglängen

$$l_p = l_p^0 (1 - \beta t), \quad l_n = l_n^0 (1 - \beta t)$$

hinaus. Endlich habe ich, um Collisionen mit der Bezeichnung der Drude'schen Constanten zu vermeiden, die in der früheren Formel auftretende Constante α durch δ' ersetzt. Diese Constante bestimmt die Veränderung, welche die Zahl der beweglichen elektrischen Teilchen mit der Temperatur erleidet, entsprechend den Formeln:

$$P = P_0 (1 + \delta' t), \quad N = N_0 (1 + \delta' t).$$

Führen wir nun in Gleichung (3) mit Hülfe der Beziehungen (b) die Constante α ein, so ergibt sich:

$$k = \frac{\alpha}{2 \mathfrak{A}} (P_0 u_p l_p^0 + N_0 u_n l_n^0) \left\{ 1 + (\delta' - \beta) t + \frac{2}{3} (\delta' + 3 \delta) T \right\}.$$

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich durch die für l_p , l_n , P und N gemachten Ansätze; mit ihrer Hülfe wird, wenn wir gleichzeitig die Wärmemengen in mechanischem Maasse messen:

$$(c) \quad k = \frac{\alpha}{2} (P u_p l_p + N u_n l_n) \{1 + \frac{2}{3} (\delta' + 3 \delta) T\}.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der Drude'schen einmal durch den Zahlenfactor, der bei Drude gleich $\frac{1}{2}$ ist; ferner fehlt bei Drude die in der Klammer enthaltene Temperaturcorrection. Auch Drude aber hat in einem folgenden Abschnitt seiner Abhandlung die Abhängigkeit seiner Kernzahl von der Temperatur berücksichtigt und gelangt dadurch gleichfalls zu einem Gliede, das die absolute Temperatur als Factor enthält.

Für die galvanische Leitfähigkeit in elektromagnetischem Maasse habe ich auf p. 398 meiner Abhandlung die Gleichung gegeben:

$$(10) \quad \gamma = \frac{x}{v^2} \left\{ \frac{\epsilon_p^2 P_0 l_p^0}{\mu_p c_p} + \frac{\epsilon_n^2 N_0 l_n^0}{\mu_n c_n} \right\} \frac{1 + (\delta' - \delta - \beta) t}{\sqrt{T}},$$

v bezeichnet hier die Lichtgeschwindigkeit, γv^2 ist die Leitfähigkeit in elektrostatischem Maasse.

Für den gegenwärtigen Zweck bequemer ist die auf p. 377 stehende Formel:

$$\gamma = \frac{x}{v^2} \left\{ \frac{\epsilon_p^2 P l_p}{\mu_p u_p} + \frac{\epsilon_n^2 N l_n}{\mu_n u_n} \right\}.$$

Setzen wir hier $\epsilon_p = \epsilon_n = \epsilon$ und benutzen wir die Beziehungen: $\mu_p u_p^2 = \mu_n u_n^2 = 2 \alpha T$, so wird:

$$(d) \quad \gamma = \frac{x}{2 \alpha T} \frac{\epsilon^2}{v^2} (P u_p l_p + N u_n l_n).$$

Die Gleichung stimmt mit der von Drude, wenn $x = \frac{1}{2}$ gesetzt wird. Ich hatte bei der Rechnung drei verschiedene Wege eingeschlagen; bei zweien ergab sich der Wert $x = \frac{2}{3}$, bei einem zuerst gleichfalls der Wert $x = \frac{1}{2}$. Indes führt bei richtiger Bestimmung der Mittelwerte auch dieser Weg zu dem Resultat $x = \frac{2}{3}$, wie ich aus einer Bemerkung von van Everdingen ersehen habe. Meine Theorie verlangt hiernach,

abweichend von der Drude's, den Factor $\frac{2}{3}$ und liefert dementsprechend für die elektrische Leitfähigkeit den Ausdruck:

$$(e) \quad \gamma = \frac{1}{3\alpha} \frac{e^2}{T v^3} (P u_p l_p + N u_n l_n).$$

Nunmehr ergibt sich aus den Formeln (c) und (e) für das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten:

$$(f) \quad \frac{k}{\gamma} = \frac{2}{3} \left(\frac{\alpha^2 n^2}{e^2} \right) T \left\{ 1 + \frac{2}{3} (\delta' + 3 \delta) T \right\}.$$

Wir hätten diese Formel natürlich auch direct aus der entsprechenden Formel (14) meiner Abhandlung ableiten können; es schien mir aber doch nützlich auf die Ausdrücke für die beiden Leitfähigkeiten selbst zurückzugehen.

Von der Drude'schen Gleichung unterscheidet sich die Formel (f) durch den Zahlenfactor, der bei Drude gleich $\frac{4}{3}$ ist. Diese Verschiedenheit mag damit zusammenhängen, dass Drude Stösse der Ionen unter sich zulässt, während ich nur Stösse gegen ruhende ponderabele Molecüle in Rechnung ziehe. Ferner tritt bei mir von vornherein eine Temperaturcorrection auf, die bei Drude erst später eingeführt wird.

Aus der Annahme von Drude über die lebendigen Kräfte der Ionen folgt, dass die Constante δ . Null sein muss. Dann wird:

$$(g) \quad \frac{k}{\gamma} = \frac{2}{3} \frac{\alpha^2 v^2}{e^2} T \left\{ 1 + \frac{2}{3} \delta' T \right\}.$$

Die Anwendung des Gasgesetzes giebt:

$$\alpha = \frac{2}{3} \mu R.$$

Somit:

$$\frac{k}{\gamma} = \frac{27}{8} \cdot \frac{\mu^2 R^2 v^2}{e^2} T \left(1 + \frac{2}{3} \delta' T \right).$$

Wenn man mit Drude annimmt, dass μR eine universelle Constante ist, wenn ferner das elektrische Elementarquantum e gleichfalls für alle einwertigen Ionen oder Elektronen das gleiche ist, so kann man nach der von Reinganum gemachten Bemerkung den Wert des Factors $\mu^2 R^2 v^2 / e^2$ bestimmen, wenn man für die verschiedenen Grössen die bei Wasserstoff geltenden Werte einsetzt. Für einwertige Wasserstoffatome aber ist:

$$\frac{\kappa}{\mu} = 0,29 \times 10^{15}.$$

$$R = 83,0 \times 10^6.$$

Somit:

$$(b) \quad \frac{k}{\gamma} = 0,00276 \times 10^{-10} \times v^2 T(1 + \frac{2}{3} \delta T).$$

Für $T = 291$ und für $T = 373$ ergeben sich die beiden Gleichungen:

$$(g) \quad \begin{cases} \left(\frac{k}{\gamma}\right)_{291} = 0,802 \times 10^{-10}(1 + 194 \delta) v^2, \\ \left(\frac{k}{\gamma}\right)_{373} = 1,030 \times 10^{-10}(1 + 249 \delta) v^2. \end{cases}$$

An Stelle der ersten Gleichung findet Reinganum:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = 0,710 \times 10^{-10}.$$

Der Unterschied ist bedingt durch die anderen Werte der Zahlenfactoren, zu welchen mich meine Theorie geführt hatte, sowie durch die Wahl des elektromagnetischen, an Stelle des elektrostatischen Maasssystems. Wird die elektrische Leitfähigkeit in diesem letzteren System ausgedrückt, so tritt $v^2 \gamma$ an die Stelle γ und wir erhalten:

$$(k) \quad \begin{cases} \left(\frac{k}{v^2 \gamma}\right)_{291} = 0,802 \times 10^{-10}(1 + 194 \delta), \\ \left(\frac{k}{v^2 \gamma}\right)_{373} = 1,030 \times 10^{-10}(1 + 249 \delta). \end{cases}$$

Nach den Messungen von Jäger und Diesselhorst ist für $T = 291$ im Mittel aus Kupfer II und Kupfer III:

$$k = 0,885 \text{ g-cal. sec}^{-1},$$

oder in absolutem mechanischem Maass:

$$k = 3,72 \times 10^7.$$

Die elektrische Leitfähigkeit bei 18° ist im Mittel aus Kupfer II und Kupfer III in elektromagnetischem Maass:

$$\gamma = 56,2 \times 10^{-5},$$

in elektrostatischem Maass:

$$v^2 \gamma = 505,8 \times 10^{15}.$$

Aus den Beobachtungen von Jäger und Diesselhorst ergibt sich somit für Kupfer:

$$\left(\frac{k}{v^3 \gamma}\right)_{291} = \frac{3,72 \times 10^7}{505 \times 10^{15}} = 0,735 \times 10^{-10}.$$

Ebenso

$$\left(\frac{k}{v^3 \gamma}\right)_{373} = 0,965 \times 10^{-10}.$$

Werte, die etwas kleiner sind, als die theoretisch berechneten.

Die allgemeine Formel, von der wir ausgegangen waren, lautet:

$$(f') \quad \frac{k}{v^3 \gamma} = 0,00276 \times 10^{-10} T(1 + \frac{3}{8} \delta' T).$$

Setzen wir hier an Stelle des aus der Theorie folgenden Wertes $0,00276 \times 10^{-10}$ eine noch unbestimmte Zahl $L \times 10^{-10}$, so geben die Beobachtungen von Jäger und Diesselhorst die Möglichkeit, für die von ihnen untersuchten Metalle die Werte von L und δ' zu berechnen. Die so gefundenen Werte gewähren eine unmittelbare Anschauung von dem Grad, in dem das Verhältnis $k/v^3 \gamma$ bei den einzelnen Metallen von dem theoretisch einfachsten Wert

$$0,00276 \times 10^{-10} T$$

abweicht.

In der folgenden Tabelle sind die Werte angegeben, welche sich aus den Beobachtungen von Jäger und Diesselhorst für die Constanten der Formel

$$\frac{k}{v^3 \gamma} = L \times 10^{-10} T(1 + \frac{3}{8} \delta' T)$$

ergeben. Die mit a bezeichnete Columnne enthält die Werte des Verhältnisses

$$\left(\frac{k}{v^3 \gamma}\right)_{373} : \left(\frac{k}{v^3 \gamma}\right)_{291};$$

die folgende Columnne die Werte von

$$a \frac{291}{373} = \frac{1 + 249 \delta'}{1 + 194 \delta'}.$$

Metall	$\left(\frac{k}{v^2 \gamma}\right)_{273} \times 10^{10}$	$\left(\frac{k}{v^2 \gamma}\right)_{291} \times 10^{10}$	α	$\alpha_{\frac{291}{273}}$	$\delta' \times 10^6$	L
Al	0,937	0,706	1,327	1,035	715	0,00180
Cu II	0,957	0,738	1,297	1,012	226	0,00243
Cu III	0,967	0,745	1,298	1,013	245	0,00244
Ag	0,978	0,760	1,287	1,004	74	0,00258
Au	1,027	0,807	1,273	0,993	- 125	0,00284
Ni	1,006	0,776	1,296	1,011	208	0,00256
Zn	0,962	0,745	1,291	1,007	134	0,00249
Cd	1,005	0,784	1,282	1,000	0	0,00269
Pb	1,035	0,794	1,303	1,017	326	0,00250
Sn	1,024	0,816	1,255	0,979	- 356	0,00302
Pt	1,124	0,836	1,345	1,049	1065	0,00238
Pd	1,129	0,837	1,349	1,052	1155	0,00234
Fe I	1,178	0,890	1,323	1,033	675	0,00273
Fe II	1,237	0,930	1,330	1,038	792	0,00276
Bi	1,195	1,068	1,119	0,873	- 1590	0,00540
Rotguss	1,060	0,840	1,263	0,984	- 291	0,00306
Constantan	1,454	1,228	1,184	0,924	- 1086	0,00532

Im Mittel aus sämtlichen Werten ergibt sich:

$$\bar{L} = 0,00290.$$

Lässt man die extremen Werte von Al, Bi und Constantan weg, so wird der Mittelwert:

$$\bar{L} = 0,00263.$$

Dieser Wert ist etwas kleiner als der aus meiner Theorie folgende:

$$L = 0,00276.$$

Die Theorie von Drude giebt:

$$L = 0,00245.$$

Eine weitergehende Prüfung der Theorie ist nicht möglich, solange es an einer zusammenhängenden und genauen Bestimmung der im Magnetfelde auftretenden Effecte fehlt. Vollständige Daten sind nur für Wismut vorhanden. Aber auch bei diesem besteht ein noch nicht aufgeklärter Widerspruch zwischen den Beobachtungen von von Ettingshausen und Nernst auf der einen Seite, van Everdingen auf der

anderen. Die ersten Beobachter haben eine galvanomagnetische Temperaturdifferenz nicht auffinden können, obwohl sie mit aller Sorgfalt danach gesucht haben; van Everdingen hat eine solche Differenz gefunden und ihren Betrag gemessen. Die Herren Jäger und Diesselhorst würden sich ein grosses Verdienst erwerben, wenn sie für die von ihnen benutzten Metalle auch die magnetischen Effecte bestimmen würden.

Göttingen, 3. Juli 1900.

(Eingegangen 5. Juli 1900.)

10. *Notiz zu Brown's Molecularbewegung; von Felix M. Exner.*

(Aus dem physiologischen Institut der Wiener Universität.)

Ueber die von Brown 1827 entdeckte sogenannte Molecularbewegung wurden im Laufe der Jahre die verschiedensten Ansichten und Hypothesen aufgestellt; thatsächliche Messungen aber, mit Ausnahme der von meinem Vater¹⁾ und der von G. Cantoni²⁾ im Jahre 1867 ausgeführten, meines Wissens nicht vorgenommen. Hingegen wurden sehr viele Substanzen, auch Metalle, auf ihre Fähigkeit, Molecularbewegung zu zeigen, untersucht, so von G. Cantoni³⁾, J. B. Dancer⁴⁾ und Gouy.⁵⁾ Nach diesen Untersuchungen zeigt jede genügend fein verteilte Substanz Molecularbewegung, wenn sie nicht in einer zu dicken, öligen Flüssigkeit suspendirt ist, in welcher die zitternden Bewegungen der Teilchen von sehr geringer Elongation sind oder ganz verschwinden. Die Theorien über die Ursache der Molecularbewegung seien hier kurz zusammengefasst: S. Exner⁶⁾ nimmt Strömchen in der Flüssigkeit, welche die suspendirten Partikeln mit sich fortreissen, als Ursache ihrer Bewegung an, G. Cantoni⁷⁾ findet eine Abhängigkeit der Intensität der Bewegung von der specifischen Wärme der Substanz. Nimmt man nicht Temperaturdifferenzen in der Flüssigkeit als Ursache der Strömchen an, so liessen sich diese beiden Anschauungen auf Grund einer kinetischen Theorie der Flüssigkeiten wohl vereinigen.

1) S. Exner, Sitzungaber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 56. Abt. 2. 1867.

2) G. Cantoni, Nuovo Cimento 27. p. 156. 1867. Citirt nach „Fortschritte der Physik“.

3) G. Cantoni, l. c. und Rend. Lomb. (2) 22. 1889.

4) J. B. Dancer, Proc. Manch. Soc. 7. p. 162—164. Citirt nach „Fortschritte der Physik“.

5) Gouy, Compt. rend. 109. 1889.

6) S. Exner, l. c.

7) G. Cantoni, l. c.

v. Nägeli¹⁾ stellt die Ansicht auf, dass die Brown'sche Bewegung durch Kräfte bedingt sei, welche zwischen den oberflächlichen Molecülen der Flüssigkeit und der Partikeln wirken. Nach einem Vortrage von Meade Bache²⁾ sollen Licht und Wärme, wie Elektrizität und Magnetismus, keinen Einfluss auf die Bewegung haben. Endlich behauptet G. Quincke in einem Vortrage³⁾, dass die Brown'sche Molecularbewegung fehle, sobald die Flüssigkeit und ihre Umgebung gleiche Temperatur haben, ein Ausspruch, den ich nicht bestätigen kann. Auch fand ich denselben nicht, wie Quincke angiebt, in der Abhandlung von S. Exner. Weiter sagt Quincke: „Ich glaube, dass allgemein der Grund der Brown'schen Molecularbewegung zu suchen ist in periodischer Erwärmung durch continuirliche oder periodische Belichtung und periodische Ausbreitung der erwärmten Flüssigkeit an der Oberfläche dünner Schichten Gas oder anderer Flüssigkeit, welche die schwebenden Teilchen bekleiden oder an ihnen haften.“

Ich habe nun nach dem Vorgange von S. Exner Gummigutt in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und diese Emulsion unter dem Mikroskop auf die Abhängigkeit der Molecularbewegung von der Temperatur geprüft, wobei ich versuchte, die Grösse der Partikeln und ihre Geschwindigkeit zu messen. Zu diesem Zwecke wurde das Mikroskop bis zur Hälfte des Tubus in einem Blechkasten mit doppelten Wänden eingeschlossen, und durch heisses Wasser, das durch Bleiröhren floss, das Innere des Kastens auf eine beliebige, ziemlich constante Temperatur gebracht. Zur Schätzung der Grösse der Partikeln befand sich im Ocular eine Teilung, während ich die zurückgelegten Wege mittels eines Abbe'schen Zeichenapparates auf berussten Glasplatten mit einer Nadel nachzeichnete. Diese Zeichnungen wurden fixirt, ein Bild von ihnen durch eine Projectionslinse auf einem Schirm entworfen und mit einem Curvenmesser ausgemessen; der Weg durch

1) v. Nägeli, Münchener Ber. p. 389—453. 1879. Citirt nach „Fortschritte der Physik“.

2) Meade Bache, Proc. Amer. Phil. Soc. 33. 1894. Citirt nach „Fortschritte der Physik“.

3) G. Quincke, Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Düsseldorf 1898.

die Vergrößerung des Mikroskopes und der Linse und durch die Beobachtungszeit dividirt, gab die Geschwindigkeit. Natürlich sind die Werte nicht sehr genau; die kleinsten Elongationen der zitternden Bewegung liessen sich nicht immer wiedergeben, und so dürften die Messungen im allgemeinen zu klein ausgefallen sein. Versuche, die durch Abblendung des ins Mikroskop central einfallenden Lichtbündels auf dunklem Hintergrunde leuchtend gemachten Partikeln und ihre Bewegung zu photographiren, scheiterten an der ungenügenden Leuchtkraft bez. an der Unempfindlichkeit der Platten. Was die Grösse der Teilchen betrifft, so ist eine Messung derselben, wenn sie unter gewissen Dimensionen sind, deswegen unmöglich, weil das Mikroskop nur noch Beugungsbilder, dunkle Kreisringe mit hellem Innern, von ihnen zeigt; die folgenden Angaben der Durchmesser der Teilchen können daher nur als obere Grenze derselben gelten.

Es wurden zunächst verschiedene Grössen der Teilchen bei gleicher Temperatur auf ihre Geschwindigkeit untersucht. Aus einer grossen Anzahl von Messungen mit schätzungsweise je gleich grossen Partikeln ergaben sich folgende Werte v der Geschwindigkeit. (s bedeutet den Durchmesser der Teilchen, t die Temperatur des Raumes in Celsiusgraden.)

t	v für $s = 0,0004 \text{ mm}$	v für $s = 0,0009 \text{ mm}$	v für $s = 0,0013 \text{ mm}$
23°	0,0038 mm	0,0033 mm	0,0027 mm
34	—	0,0034 „	0,0028 „
56	0,0040 „	0,0037 „	0,0033 „

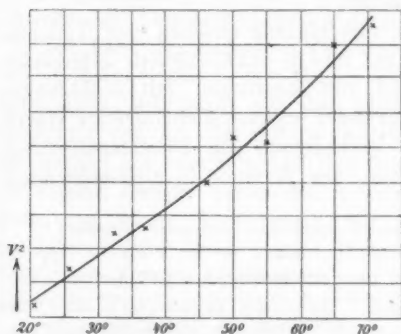
Es zeigt sich durchgehends eine Abnahme der Geschwindigkeit mit zunehmender Grösse der Teilchen.

Zur Messung der Geschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen wurden nur Partikeln einer Grösse verwendet und zwar hatten sie einen Durchmesser von circa 0,0007 mm. Sämmtliche Werte von v , die die folgende Tabelle enthält, sind Mittelwerte aus je circa 10 Messungen, deren Dauer $\frac{1}{2}$ —1 Min. betrug.

t in Celsius- graden	v in $\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$	t in Celsius- graden	v in $\frac{\text{mm}}{\text{sec}}$
20	0,0032	50	0,0044
26	0,0035	55	0,0044
32	0,0038	65	0,0050
37	0,0039	71	0,0051
46	0,0042		

In der untenstehenden Curve habe ich als Ordinaten die Quadrate der Geschwindigkeiten als Maass der lebendigen Kräfte der Teilchen, die Temperaturen als Abscissen aufgetragen.

Wie zu erwarten war, fallen die Werte von v zum Teil sehr unregelmässig aus. Nichtsdestoweniger lässt sich eine Gesetzmässigkeit nicht leugnen. Wenn man von der Ansicht ausgeht, dass die suspendirten Partikeln an der Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleculé participiren, so könnte man zunächst eine Proportionalität von lebendiger Kraft und absol. Temperatur voraussetzen; man müsste dann die



Curve als Gerade ansehen, und sie müsste durch den absoluten Nullpunkt gehen; thatsächlich schneidet sie aber, als Gerade verlängert, die Abscissenaxe schon bei circa -20°C . Man wird also in Anbetracht der thatsächlich vorhandenen schwachen Krümmung der Curve annehmen dürfen, dass sie vom absoluten Nullpunkt an langsam aufsteigend verläuft. Die einfachen Annahmen, als wären die Partikeln analog den Moleculén der Flüssigkeit anzusehen, reichen daher nicht aus. Ich habe unter der Annahme gleicher lebendiger Kräfte für die suspendirten Partikel und die Flüssigkeitsmoleculé als Geschwindigkeit der letzteren bei 20°C . circa 30 cm ge-

funden. Dieser Wert stimmt mit einer Berechnung von G. Jäger¹⁾ auch nicht annähernd überein. Wenn daher die uns durch die Molecularbewegung gegebenen Daten auch nicht so einfach verwertet werden können (die Annahme trifft nur für materielle Punkte bei Vernachlässigung der inneren Molecularkräfte und der Reibung zu), so mag es doch immer denkbar sein, dass, wenn man überhaupt von der Ansicht eines Zusammenhanges der Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle mit der der suspendirten Partikel ausgeht, die einzigen, uns die innere Bewegung einer Flüssigkeit veranschaulichenden, sichtbaren Bewegungen und ihre Maasszahlen einmal von Wert sein können.

1) G. Jäger, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. 99. 1890. Derselbe fand für ν bei 0° C. 270 Meter.

(Eingegangen 25. Juni 1900.)

11. Ueber den inneren Widerstand des Weston-elementes; von Ignaz Klemenčič.

Vor einiger Zeit habe ich in einer Notiz¹⁾ auf die praktische Bedeutung des inneren Widerstandes der Normalelemente hingewiesen. Im allgemeinen wird durch einen kleinen inneren Widerstand die praktische Brauchbarkeit des Elementes wesentlich erhöht.

Es sind schon von verschiedenen Seiten Versuche gemacht worden, den Elementen eine Form zu geben, bei welcher dieser Widerstand thatsächlich sehr klein ausfällt. Insbesondere wäre in dieser Richtung die Form zu erwähnen, welche vor nicht langer Zeit Hr. Emil Bose²⁾ beschrieben hat.

In vielen Fällen muss man jedoch bei der Construction auf andere Factoren, z. B. die Versandfähigkeit Rücksicht nehmen und kann daher nicht zugleich auch einen kleinen inneren Widerstand erzielen.

Ein grosser Teil der Experimentatoren wird die Anschaffung fertiger Elemente vorziehen. Die Fabriken, welche solche Elemente liefern, werden dabei natürlich immer die Versandfähigkeit im Auge behalten müssen, es wird daher auch der innere Widerstand ziemlich beträchtlich ausfallen. Dieser Uebelstand ist jedoch nicht so gross, wenn nur der Widerstand wenigstens mit der Zeit constant bleibt, ein Umstand, der bei den bisher meistens gebrauchten Clarkelementen nicht zutrifft.

In neuerer Zeit liefert die Firma „The European Weston Electrical Instrument Co.“ in Berlin ein Normalelement, welches von der Firma kurz als Westonelement bezeichnet wird. Es ist gebaut wie das Clarkelement, nur hat es Cadmium statt des Zinkes und eine bei 4° concentrirte Cadmiumsulfatlösung ohne überschüssige Sulfatkrystalle.

1) I. Klemenčič, Wied. Ann. **65**. p. 917. 1898.

2) E. Bose, Zeitschr. f. Elektrochemie Nr. 35. 1900.

Dieses Element zeichnet sich durch viele wertvolle Eigenschaften dem Clarkelemente und auch dem Cadmiumelemente mit stets concentrirter Sulfatlösung gegenüber aus. Es verdient nach Hrn. W. Jäger¹⁾ vor allen anderen Elementen den Vorzug. Einige Angaben über dieses Element, insbesondere über seinen inneren Widerstand dürften daher allgemein interessiren.

In erster Linie waren meine Messungen auf die Untersuchung des inneren Widerstandes gerichtet.

Der innere Widerstand wurde nach einer Methode bestimmt, welche ich vor einiger Zeit beschrieben habe.²⁾ Die Methode ist besonders gut durchführbar, wenn man zwei gleiche Normalelemente zur Verfügung hat. Sie besteht in Folgendem:

Ein Galvanometer mit feindrahtiger Rolle vom Widerstande ϱ sei durch ein Element von der elektromotorischen Kraft E und durch den Widerstand W geschlossen. Vor dem Galvanometer befinde sich ein Nebenschluss vom Widerstande w , wobei w gegen ϱ und W sehr klein ist. Dann ist bekanntlich die Stromstärke im Galvanometerzweige j gegeben durch

$$j = \frac{Ew}{\varrho W} = R\alpha,$$

wo R der Reductionsfactor und α der Ausschlag des Galvanometers ist.

Ich lege nun statt des Widerstandes w ein Normalelement mit dem Widerstande r und der elektromotorischen Kraft η in den Nebenschluss. Um die Wirkung dieser elektromotorischen Kraft auf das Galvanometer teilweise zu compensiren, lege ich ein zweites Normalelement mit der elektromotorischen Kraft ϵ und passender Richtung derselben in den Galvanometerzweig.

Die Stromstärke im Galvanometerkreise ist dann

$$j' = \frac{(E + \eta)r - (\epsilon - \eta)W}{W\varrho} = R(\beta + \delta),$$

wobei der Widerstand des compensirenden Elementes gegen ϱ vernachlässigt ist. Durch Commutiren von E bekommt man

1) W. Jäger, Centralblatt für Accumulatoren und Elementenkunde 1900.

2) I. Klemenčič, Ber. d. naturw.-med. Vereines in Innsbruck, 23. Jahrg. 1896—1897.

leicht den der elektromotorischen Kraft E und dem Widerstande r entsprechenden Ausschlag. Aus β , α und w lässt sich der Widerstand r berechnen. Bei den vorliegenden Messungen bewegte sich der Widerstand W zwischen 40000 und 100000 Ω , ρ zwischen 30000 und 70000 Ω , und r zwischen 100 und 300 Ω . Nur im Falle eines Clark'schen Elementes war r an 900 Ω . Es wurden untersucht:

Zwei Westonelemente, geliefert von „The European Weston Electrical Instrument Co.“ in Berlin. Sie werden hier bezeichnet mit W_{75} und W_{64} . W_{75} ist am 17. October 1898 und W_{64} am 29. October 1898 von Berlin angekommen.

Zwei Westonelemente, H-Form, mit überschüssigen Cadmium-Sulfatkrystallen, gefertigt im hiesigen physikalischen Institute am 8. Juli 1898 nach den Vorschriften der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und bezeichnet mit W_I und W_{II} .

Zwei Clarkelemente. Das eine, H-Form, bezeichnet mit H , ebenfalls gefertigt am 25. Mai 1898 im hiesigen physikalischen Institute nach den Normen der genannten Anstalt; das zweite, bezeichnet mit Nr. 160, construiert von Füss, später (Sommer 1898) reconstruiert von Hartmann und Braun.

Da der innere Widerstand der Elemente von der Temperatur abhängt, musste bei jeder Bestimmung auch die Temperatur gemessen werden. Sie wurde im allgemeinen bei den Westonelementen an einem neben den Elementen gelegenen Thermometer abgelesen, was natürlich keine sehr genaue Angabe gestattet; diese dürften daher wohl nur eine Genauigkeit auf etwa 0,5—1,0° haben.

In Tab. I sind die zu verschiedenen Zeiten gemachten Messungsergebnisse verzeichnet. Unter T sind die Temperaturen angegeben.

Tabelle I.

Datum	r Ohm		T
	W_{75}	W_{64}	
17. X. 1898	162	—	—
1. XI. 1898	161	159	16,5
16. XII. 1898	158	153	17,0
22. II. 1899	150	147	19,0
13. XI. 1899	159	152	19,5
7. VI. 1900	177	169	16,4

Für W_I und W_{II} giebt Tab. II die Resultate.

Tabelle II.

Datum	r Ohm		T
	W_I	W_{II}	
1. XI. 1898	158	164	16,5
15. XII. 1898	158	160	16,5
22. II. 1899	152	155	19,0
14. XI. 1899	190	195	17,4
7. VI. 1900	224	224	16,2

Zum Vergleiche folgen in Tab. III noch die Widerstandsbestimmungen mit den Clarkelementen „H“ und Nr. 160. H befand sich in Paraffinöl und die Temperatur wurde an einem im Bade befindlichen Thermometer abgelesen. Nr. 160 ist von der Fabrik aus mit einem eingesenkten Thermometer versehen.

Tabelle III.

Datum	r H	T	r Nr. 160	T
13. X. 1898	227	16,2	614	16,5
1. XI. 1898	242	16,5	714	16,5
15. XII. 1898	286	16,0	737	16,7
22. II. 1899	267	19,4	714	19,0
14. XI. 1899	301	17,4	921	18,0
28. V. 1900	448	15,7	848	16,2

Anschliessend möchte ich einige Beobachtungen mitteilen, welche mit W_{64} gemacht wurden, um die Aenderung des inneren Widerstandes mit der Temperatur zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde W_{64} in ein Bad von Paraffinöl getaucht, welches auf verschiedene Temperaturen gebracht werden konnte.

Die Beobachtung ergab folgendes Resultat:

23. Februar	9 ^h — ^m Vorm.	$T = 16,1^{\circ}$	$r = 162 \Omega$
23. „	6 30 Nachm.	$T = 26,6$	$r = 120 \Omega$
24. „	9 — Vorm.	$T = 16,4$	$r = 160 \Omega$

Es wurde die Temperatur jedesmal nur langsam erhöht oder erniedrigt und erst dann beobachtet, wenn die Temperatur 2—3 Stunden constant auf gleicher Höhe war.

Aus den angeführten Daten ergibt sich ein Temperaturcoefficient α für den inneren Widerstand gleich 0,025.

Der Widerstand bei einer gewissen niedrigen Temperatur wird durch die Temperaturerhöhung nicht geändert, im Gegensatz zum Clark'schen Elemente und vermutlich auch zum Westonelemente mit überschüssigen Cadmium-Sulfatkrystallen. Das Clarkelement H hatte z. B. einen Widerstand von 281 Ω bei 18,7°, nach einer Temperaturerhöhung auf ca. 28° hatte es 261 Ω bei 16,5° und nach einer abermaligen Erhöhung auf 29° den Widerstand von 243 Ω bei 16,9°. Der Widerstand fällt nach der Erwärmung und es ist ja bekannt, dass in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt der mit der Zeit zunehmende innere Widerstand der Clarkelemente auf diese Weise wieder auf einen niederen Wert gebracht wird.

Die Temperaturerhöhung wurde mit dem Clarkelemente H zwischen dem 22. Februar und 14. November vorgenommen. Ohne diese wären wahrscheinlich die Werte für H vom 14. November 1899 und 28. Mai 1900 in der Tab. III noch höher ausgefallen. Aus den angeführten Tabellen ergibt sich also, dass der Widerstand der Westonelemente, wie sie von der Firma „The European Weston Electrical Instrument Co.“ geliefert werden, zwar im Verlaufe von 1,5 Jahren ein wenig gestiegen ist, dass aber dieser Anstieg weitaus nicht jene Höhe erreicht, die bei den Elementen mit überschüssigen Cadmium-Sulfatkrystallen vorkommt. Auch die Clarkelemente zeigen mit der Zeit eine sehr starke Zunahme des inneren Widerstandes; überdies ist der absolute Wert desselben bei den in den Handel gebrachten Clark'schen Elementen viel grösser als bei den aus der genannten Fabrik stammenden Westonelementen.

Die Westonelemente der „The European Weston Electrical Instrument Co.“ sind also nicht nur mit Rücksicht auf die Unabhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur, sondern auch von dem für die praktische Bedeutung allerdings nur secundär wichtigen Standpunkte der Constanz und des niederen Wertes des inneren Widerstandes allen anderen Normalelementen überlegen.

Schliesslich möchte ich noch einige Daten über die elektromotorischen Kräfte der untersuchten Elemente mitteilen. Hier

kommen nur die Verhältnisse und nicht die absoluten Werte in Betracht. Das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte von W_I und W_{II} wurde am 17. October 1898 auf ca. 0,002 Proc. gleich gefunden.

An diesem Tage war

$$\text{und } \left. \begin{array}{l} \frac{W_{75}}{W_{II}} = 1,00027 \\ \frac{W_{64}}{W_{II}} = 1,00036 \end{array} \right\} \text{ bei der Zimmertemperatur.}$$

Dies stimmt mit den Angaben der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, wonach die Differenz zwischen der elektromotorischen Kraft für die beiden Sorten der Elemente etwa 0,04 Proc. bei 20° betragen soll. Bei 4° sollen die elektromotorischen Kräfte gleich sein.

Am 7. Juni 1900 wurde gefunden

$$\text{und } \left. \begin{array}{l} \frac{W_{II}}{W_I} = 1,00001, \\ \frac{W_{75}}{W_{II}} = 1,00022 \\ \frac{W_{64}}{W_{II}} = 1,00031 \end{array} \right\} \text{ bei } 16,4^\circ.$$

Die Elemente behielten daher durch mehr als 1,5 Jahre ein constantes Verhältnis der elektromotorischen Kräfte.

Aus den vorliegenden Daten kann man aber auch sehen, dass der Verschluss bei den Westonelementen ein guter ist, sodass keine Verdunstung der Lösung eintritt, was auf die elektromotorische Kraft nicht ohne Einfluss wäre. Zwar sind die Verhältnisse der elektromotorischen Kräfte gegen W_{II} im Verlaufe von 1,5 Jahren etwas gefallen, doch dürfte dies in der Verschiedenheit der Beobachtungstemperaturen liegen.¹⁾

Innsbruck, Physikal. Inst. d. Univ., Juli 1900.

1) Während sich bei den Westonelementen mit einer bei 4° gesättigten Lösung die elektromotorische Kraft mit der Temperatur gar nicht ändert, ist bei den Elementen mit überschüssigen Krystallen ein kleiner Temperaturcoefficient vorhanden.

12. *Zwei Erwiderungen; von Walter König.*

In letzter Zeit sind zwei Arbeiten von mir Gegenstand der Besprechung in diesen Annalen gewesen. Da ich nicht den Anschein erwecken möchte, als ob ich den von meinen Herren Kritikern geäußerten Ansichten ohne weiteres zustimme, sei es mir gestattet, den betreffenden Herren auf ihre Bemerkungen einiges zu erwidern.

I.

Hr. Lecher¹⁾ hat anlässlich des von mir beschriebenen elektromagnetischen Rotationsapparates diesen bekannten Fundamentalversuch der Elektrizitätslehre als einen theoretischen und experimentellen Trugschluss erklärt; nach den theoretischen Ueberlegungen könne eine Rotation nie eintreten und die experimentell gezeigte Rotation habe ganz andere Ursachen als die bisher angenommenen. Ich muss gestehen, ich habe bei der Beschreibung des von mir nach einer Idee von Hrn. L. Fleischmann²⁾ gebauten Apparates von einer Erklärung der Wirkungsweise ganz abgesehen, da ich bei einem so elementaren Apparate ein Eingehen auf die Theorie in diesen Annalen für überflüssig hielt. Hr. Lecher hat ganz recht, wenn er meint, dass der Apparat, insofern als sich die Röhre unter dem Einfluss der Magnete dreht, nur eine neue Form des alten Barlow'schen Rädchens ist; das ist jeder Apparat, der die Bewegung eines stromdurchflossenen Leiters in einem magnetischen Felde zeigt. Aber das alte Barlow'sche Rädchen gestattet nicht, die „Reaction“, die entgegengesetzte Bewegung des Magneten unter dem Einflusse des Stromes zu zeigen. Diese zeigen der Pohl'sche Apparat und andere ähnlicher Art und ebenso der meinige, der mir vor den älteren Apparaten den Vorzug zu haben scheint, dass er beide Wirkungen gleichzeitig zu demonstrieren gestattet.

1) E. Lecher, Wied. Ann. 69. p. 781—787. 1899.

2) L. Fleischmann, Zeitschr. f. physik. und chem. Unterricht 8. p. 361—368. 1895.

Aber Hr. Lecher wendet sich nicht gegen den Apparat, sondern gegen die landläufige Erklärung dieser Vorgänge. Nicht der Strom in a — vgl. Fig. 1 der genannten Abhandlung des Hrn. Lecher — soll durch seine Wirkung auf die Pole n und n' nach dem Biot-Savart'schen Gesetze die Rotation der Magnete bewirken, sondern die Ursache der Rotation soll im Drahte z zu suchen sein.¹⁾ Es ist mir ganz unverständlich, was Hr. Lecher mit diesem Ausspruche meint. Wenn ein Körper sich bewegt, so sucht man nach meiner Auffassung den Angriffspunkt der bewegenden Kraft immer am Körper selbst. Bewegen sich die Magnete, so thun sie es unter dem Einfluss derjenigen magnetischen Kräfte, die der Stromkreis am Orte des Magneten ausübt. Ständen die Magnete fest und drehte sich dafür der Stromleiter um die Axe a , so wäre es durchaus richtig, zu sagen, dass die bewegende Kraft, bedingt durch die Wirkung der magnetischen Kräfte der beiden Magnete auf den stromdurchflossenen Leiter, an diesem angreift. Steht aber der Leiter fest und bewegen sich die Magnete, so ist die bewegende Kraft die vom ganzen Stromkreis bedingte magnetische Kraft am Orte der Magnete, oder wenn wir uns diese durch ihre Pole ersetzt denken, am Orte der Pole n , n' , s und s' . Auch in diesem Falle behaupten zu wollen, dass die Ursache in dem äusseren, feststehenden Leiter zu suchen sei, hätte nur dann einen Sinn, wenn man mit Preston annehmen wollte, dass die magnetischen Kraftlinien mit dem Magneten fest verbunden wären, und dass der äussere Leiter den Magneten dadurch bewegt, dass er die ihn schneidenden Kraftlinien zur Seite drückt. Aber Hr. Lecher ist selber in seiner ersten Abhandlung zu dem Schluss gekommen, dass die Vorstellung von den mit dem Magneten starr verbundenen Kraftlinien nicht richtig wäre. Ist sie das nicht — und ich selbst möchte sie unter keinen Umständen annehmen —, so könnte die Erklärungsweise des Hrn. Lecher nur noch im Sinne einer neuen Fernwirkungstheorie verständlich erscheinen, die ich doch für bedenklicher als alle älteren Fernwirkungstheorien halten möchte.

1) Vgl. auch die gleiche Darstellung in der ersten Abhandlung des Hrn. Lecher, Wied. Ann. 54. p. 284. 1895.

Ich kann aber auch gar keine Schwierigkeit darin finden, sich die Dimensionen und die Anordnung der Apparate so zu denken, dass sich die Bewegungen auch quantitativ mit grosser Annäherung aus der einfachen Anwendung des Biot-Savart'schen Gesetzes berechnen lassen würden. Man denke sich z. B. beim alten Pohl'schen Apparat die Magnete ausserordentlich lang im Verhältnis zu ihrem Abstände von der Drehungsaxe; man denke sich ebenso den centralen Stromleiter (a in der Fig. 1 bei Lecher) von der Mitte der Magnete aus weit über deren Enden hinaus nach unten erstreckt, während von der die Magnete umschliessenden Quecksilberrinne aus der feste Leiter z sich zunächst horizontal bis in grosse Entfernung von den Magneten erstreckt, um erst dann umzubiegen und den Stromkreis zu schliessen. Unter solchen Verhältnissen entspricht das am Orte der Pole n und n' bestehende magnetische Feld offenbar mit grosser Annäherung der Verteilung der magnetischen Kraft um einen geradlinigen Stromleiter, während am Orte der Pole s und s' die Wirkung sehr nahe gleich Null ist.¹⁾ Einen völligen Ausschluss der Einwirkung des Stromes auf die einen Pole der Magnetsysteme erreicht man, wenn man nach Fleischmann den Stromleiter röhrenförmig bildet und die einen Pole in das Innere der Röhre hineinführt, dann entspricht das auf die äusseren Pole wirkende Feld genau dem Feld eines linearen Stromleiters, vorausgesetzt, dass die Röhre mit ihren centralen Fortsetzungen unendlich lang ist. Diese Bedingung ist bei meinem Apparate natürlich nicht erfüllt, ebensowenig wie die oben genannten ähnlichen Bedingungen bei den anderen Rotationsapparaten erfüllt sind. Infolge dessen ist die Verteilung der magnetischen Kraft keine gleichförmige, kreisförmige um den geraden Stromleiter herum, sondern ist durch die anderen Teile der Strombahn abgeändert. Allein diese Abweichungen stürzen doch nicht das Princip der ganzen Erklärung über den Haufen.

Aber Hr. Lecher hat einige Versuche ausgeführt, Abänderungen der bekannten Rotationsversuche, deren Ergebnis ihm gegen die übliche Erklärung dieser Vorgänge zu ent-

1) Vgl. die gleiche Darstellung bei P. Drude, Physik des Aethers p. 76. 1894.

scheiden scheint. Ich will im Folgenden beweisen, dass bei folgerichtiger Anwendung der üblichen Erklärungsweise das negative Ergebnis dieser Lecher'schen Versuche als durchaus selbstverständlich erscheint.

Ehe ich auf die Versuche eingehe, muss ich einige Formeln vorausschicken. Um einen unendlich langen geraden Stromleiter herum ist die magnetische Kraft kreisförmig angeordnet und die Feldstärke ist umgekehrt proportional dem Abstand vom Stromleiter. Ist daher ein Magnet drehbar um eine in den Stromleiter fallende Axe, ist m die Magnetismusmenge eines jeden seiner Pole, sind r_1 und r_2 ihre Abstände vom Stromleiter und δ die Stromstärke in elektromagnetischem Maasse, so ist die auf die Pole wirkende Kraft $+2mJ/r_1$ und $-2mJ/r_2$, und das entsprechende Drehungsmoment ist $+2mJ$ bez. $-2mJ$, also unabhängig von der Entfernung des Poles vom Leiter. Denkt man sich umgekehrt den einen Pol in der Axe und den Leiter um ihn drehbar, wie beim Faraday'schen Rotationsversuch, so würde sich der Leiter in demselben Sinne um den Pol, wie vorher derselbe Pol um den Leiter drehen, mit demselben Drehungsmoment $2mJ$, wenn der Leiter unendlich lang ist im Verhältnis zur Entfernung des Poles von dem Leiter. Oder ganz allgemein: zwischen einem geradlinigen Strom und jedem der beiden Pole eines Magneten besteht eine Wechselwirkung in der Form eines Drehungsmomentes von der Grösse $2mJ$. Die beiden Drehungsmomente sind entgegengesetzt. Schaltet man die Wirkung des einen Poles durch einen der erwähnten Kunstgriffe aus, so tritt das für den anderen Pol geltende Drehungsmoment als Rotation von Strom und Pol um einander in Wirksamkeit.

Wir denken uns nun einen Strom, der durch einen langen geraden Magneten hindurchströmt. Er trete aus der Endfläche des Magneten aus, indem er hier etwa in einen Kupferleiter von gleichem Querschnitt übertritt, der ihn geradlinig bis in unendliche Entfernung fortleite. Den Magnetismus des an der Austrittsstelle des Stromes gelegenen Magnetpoles können wir uns als eine magnetische Belegung der Endfläche mit der magnetischen Dichtigkeit μ denken. Die Stromdichtigkeit in einem Elemente der Endfläche sei j . Dann besteht zwischen je zwei Elementen df_1 und df_2 der Endfläche ein

Drehungsmoment von der Stärke $2\mu df_1 j df_2$. Für alle Elementenpaare haben die Drehungsmomente die gleiche Richtung und setzen sich daher zu einem resultirenden Drehungsmoment

$$M = 2 \iint \mu df_1 j . df_2$$

zusammen, bei dem die Integration zweimal über die ganze Fläche zu erstrecken ist. Da die beiden Eigenschaften der Flächenelemente, die magnetische Belegung und die Stromdichtigkeit ganz unabhängig voneinander sind, so sind die Integrationen einzeln hintereinander ausführbar und ergeben

$$M = 2 m J,$$

unter m die ganze auf die Endfläche verteilte Magnetismusmenge, unter J die ganze durch die Endfläche fließende Stromstärke verstanden. Das Drehungsmoment hat also auch hier die gleiche Grösse wie in den vorher betrachteten Fällen und ist ganz unabhängig davon, wie Strom und Magnetismus in dem Magneten verteilt sind. Tritt der Strom durch die eine Polfläche ein, durch die andere aus, so heben sich die beiden Drehungsmomente auf. Soll das eine Drehungsmoment zur Wirkung kommen, so muss der Strom dem Magneten in seiner Mitte zugeführt werden, wie es bei dem bekannten Versuche mit dem um seine Axe rotirenden Magneten geschieht.

Nach diesen allgemeinen Feststellungen können wir die von Hrn. Lecher ausgeprobten Versuchsanordnungen näher betrachten, zunächst Fig. 3a seiner Abhandlung.¹⁾ Der Strom steigt in dem feststehenden centralen Leiter in die Höhe, geht durch einen beweglichen Arm nach der Mitte des Magneten, von hier aber nicht zur Quecksilberrinne, sondern steigt durch die obere Hälfte des Magneten auf und geht durch die Endfläche in einen Leiter über, der ihn zunächst weiter und dann nach der Axe zurückleitet. Hier steht der untere (Nord-)Pol offenbar im wesentlichen unter dem Einfluss des Stromes im centralen Leiter aa' und erzeugt ein Drehungsmoment $2mJ$ entgegen dem Sinne des Uhrzeigers; der durch den Südpol austretende Strom dagegen bedingt, entsprechend dem obigen Satze, ein ebenso grosses, aber entgegengesetztes Drehungsmoment. Eine Rotation kann also nicht eintreten. Dieses

1) l. c. p. 783.

Resultat ändert sich auch nicht, wenn man symmetrisch zu dem ersten einen zweiten gleichen Magneten (in q) anbringt. Denn die dadurch hinzukommenden Drehungsmomente sind wiederum gleich und entgegengesetzt; einerseits erzeugt der Strom in aa' an dem Nordpol des zweiten Magneten ein Drehungsmoment $2m'J$, andererseits besteht zwischen dem Südpol des zweiten Magneten und dem durch den ersten Magneten aufwärtsfliessenden Strom ein Drehungsmoment von der gleichen Grösse $2m'J$, aber der umgekehrten Richtung. Nehmen wir endlich an, dass der Strom, wie bei der Lecher'schen Anordnung Fig. 1¹⁾, gleichzeitig durch die oberen Hälften beider Magnete nach oben fiesse, so sind die Verhältnisse in der unteren Hälfte des Apparates die gleichen, wie bei der eben betrachteten Anordnung, und das ganze gegen den Sinn des Uhrzeigers wirkende Drehungsmoment hat den Betrag $2(m + m')J$. In der oberen Hälfte des Apparates ist die Stromstärke in jedem der beiden die Ableitung vermittelnden Magneten nur noch $J/2$. Daher ist das Drehungsmoment, das aus der Wechselwirkung des Südpols des ersten Magneten, mit dem ihm durchsetzenden Strome entsteht, nur noch mJ ; ebenso für den zweiten Magneten $m'J$. Dazu kommen aber noch die Drehungsmomente, die aus der Wechselwirkung des durch den ersten Magneten fliessenden Stromes auf den Südpol des zweiten, und des durch den zweiten Magneten fliessenden Stromes auf den Südpol des ersten entstehen; diese haben wiederum die Grössen $m'J$ und mJ , sodass das gesamte, dem Drehungsmoment der unteren Hälfte entgegengerichtete Drehungsmoment der oberen Hälfte ebenfalls $= 2(m + m')J$ wird. Das gesamte auf den Apparat wirkende Drehungsmoment ist also Null. Hr. Lecher glaubt mit diesen Versuchen zu zeigen, dass der alte Pohl'sche Versuch theoretisch und experimentell falsch ist. Ich kann nur finden, dass Hr. Lecher in seinen Betrachtungen selber die Trugschlüsse gemacht hat, die er anderen vorwirft, und ich möchte schliesslich mit aller Entschiedenheit dafür plaidiren, dass der gute, alte Pohl'sche Versuch aus unseren Lehrbüchern *nicht* gestrichen, sondern mit seiner alten, und im Grunde ganz richtigen Erklärung beibehalten wird, als eine

1) l. c. p. 781.

der besten Veranschaulichungen der Eigentümlichkeiten, die das magnetische Feld eines linearen Leiters aufweist.

II.

In einem der letzten Hefte der Annalen hat Hr. Grützner eine Vergleichung seiner elektrolytischen Methode zur Aufzeichnung elektrischer Ströme mit der von mir bei elektrischen Schwingungen benutzten elektrostatischen Methode veröffentlicht und ist dabei zu dem Ergebnis gekommen, dass meine Methode in einer Reihe von Fällen versagt, in denen die seine sich als gut anwendbar erwiesen hätte. Ich benutze zunächst gern die Gelegenheit, meine Bemerkung über die Methode des Hrn. Grützner in meiner früheren Arbeit richtig zu stellen; denn ich muss anerkennen, nach den zahlreichen hübschen Proben die Hr. Grützner mitteilt, dass die Methode entschieden exacter arbeitet und vielseitiger anwendbar ist, als ich es ohne genauere Kenntnis ihrer richtigen Ausführung erwartet hatte. Wenn aber Hr. Grützner mit der elektrostatischen Methode in mehreren Fällen nicht zum Ziele gekommen ist, so liegt das vielleicht einige Male an der Methode, die allerdings bei schwachen Kräften eine subtile Handhabung erfordert; in der Mehrzahl der Fälle aber liegt das Misslingen an einer ganz unrichtigen Anwendung der Methode. Ich muss vor allem darauf hinweisen, dass meine Methode gar keine „Ströme“ aufzeichnet, wie sich Hr. Grützner immer ausdrückt, sondern nur Spannungen. Zwischen der Schreibspitze und der Platte gehen ja doch keine Ströme durch die Asphalt-schicht hindurch, sondern entstehen nur Ladungen, die sich bei Bewegung der Spitze auf die Asphalt-schicht übertragen. Bei der Grützner'schen Methode aber liegt das angefeuchtete Papier als Leiter von mässigem Widerstand zwischen den Schreibspitzen und lässt schon bei geringen elektromotorischen Kräften Stromstärken entstehen, deren elektrolytische Wirkung merkliche Jodspuren hervorruft. Die hierfür erforderlichen Elektrizitätsmengen dürften allerdings nicht ausserordentlich viel geringer, wie Hr. Grützner meint, sondern erheblich grösser als diejenigen sein, welche bei der elektrostatischen Methode an der Lackschicht haften bleiben. Doch kommt es auf die Elektrizitätsmenge bei der Vergleichung der beiden

Methoden insofern nicht an, als eben die Fälle, in denen die beiden Methoden verwendbar sind, wegen der verschiedenen Bedingungen, die sie schaffen, ganz verschieden sind. Die elektrolytische Methode zeichnet stets den wirklichen Stromverlauf, auch dann, wenn die den Strom bedingende elektromotorische Kraft nur vorübergehend durch einen Inductionstoss hervorgerufen wird; sie giebt daher auch gute Aufzeichnungen des Extrastromes einer Spirale, ebenso des Oeffnungs- und des Schliessungsinductionstomes in der secundären Spule eines Inductionsapparates. Ersetzt man aber in diesen letzteren Fällen das angefeuchtete Papier durch die isolirende Lackschicht, so erfolgt der Inductionstoss nunmehr in einer offenen Spule. An ihren Enden sammeln sich Ladungen, die sich nicht mehr in einem *Strome* ausgleichen, sondern in die Spule zurückfliessen und in bekannter Weise eine Reihe hin- und hergehender Schwingungen ausführen. Diese Schwingungen haben sich in den von Hrn. Grützner studirten Fällen in Folge der geringen Selbstinduction seiner Spulen und des Fehlens einer Capacität an den offenen Enden der Spulen offenbar ausserordentlich rasch vollzogen. Um diese ebenso wie die von mir untersuchten langsamen elektrischen Schwingungen nach der elektrostatischen Methode aufzuzeichnen, müsste die Lackschicht gegen die Schreibspitze oder umgekehrt eine wohl kaum zu verwirklichende Geschwindigkeit besitzen. Bei langsamer Bewegung neutralisiren sich die aufeinander folgenden entgegengesetzten Ladungen und ihre Wirkung auf die Platte ist überhaupt nicht nachzuweisen. Sind aber die Schwingungen stark gedämpft, und die Anfangsspannungen so stark, dass die Ladungen vom Berührungspunkte der Schreibspitze aus sich etwas über die Platte hinweg ausbreiten, so entstehen zusammengesetzte Lichtenberg'sche Figuren, wie sie zuerst Hr. v. Bezold beschrieben hat.¹⁾ Die von Hrn. Grützner in Fig. 17 abgebildeten Staubfiguren sind nichts anderes als diese wohlbekannten, ineinander gefügten Lichtenberg'schen Figuren, nur von sehr geringen Dimensionen, entsprechend der schwachen Wirkung des angewandten Inductoriums. Dass Hr. Grützner diese Figuren erhielt, ist der

1) W. v. Bezold, Pogg. Ann. 140. p. 145—150. 1870.

beste Beweis dafür, dass er es mit oscillatorischen Vorgängen in seiner Spule zu thun hatte. Ich brauche kaum hinzuzufügen, dass für solche Fälle freier elektrischer Schwingungen die elektrolytische Methode principiell versagt, weil sie die Ladungen von vornherein zum Ausgleich bringt, genau ebenso, wie die elektrostatische Methode nicht gestattet, jene Ausgleichsströme aufzuzeichnen, weil sie sie gar nicht zu stande kommen lässt. Jede der beiden Methoden hat eben ihre Grenzen, und es heisst Unmögliches verlangen, wenn man sie ausserhalb derselben benutzen will.

Greifswald, Mai 1900.

(Eingegangen 7. Juni 1900.)

**13. Elektromotorische Kraft des Westonelementes,
Bemerkung zu einer Arbeit des Hrn. W. Marek;
von Ernst Cohen.**

Vor kurzem gab Hr. Marek¹⁾ eine tabellarische Uebersicht der Werte der elektromotorischen Kraft der Clark- und Westonnormalelemente, welche hauptsächlich zum Gebrauch im Laboratorium bestimmt ist.

Die Benutzung der dort für das Westonelement gegebenen Tabelle kann nun zu groben Irrtümern führen.

Hr. Marek hat nämlich übersehen, dass Jaeger und Wachsmuth²⁾ in ihrer diesbezüglichen Veröffentlichung die Benutzung der Formel³⁾

$$E_t = 1,0186 - 38,0(t - 20)10^{-6} - 0,65(t - 20)^2 10^{-6}$$

auf das Temperaturintervall 5—26° C. beschränken, mit Hinsicht auf gewisse Abweichungen, welche sie unterhalb 5° C. gefunden hatten. Später habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Ph. Kohnstamm nachgewiesen⁴⁾, dass es als unzulässig zu bezeichnen ist, das Westonelement in der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt hergestellten Form (d. h. mit festem $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper) unterhalb 15° C. zu benutzen.

Die von Hrn. Marek berechneten Werte unterhalb 15° C. und oberhalb 26° C. hatten somit schon zu der Zeit, wo die betreffende Tabelle berechnet wurde, keine reelle Bedeutung mehr. Ich habe nun aber in einer demnächst in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ erscheinenden Arbeit nachgewiesen, dass sowohl das von Jaeger und Wachsmuth studirte Westonelement wie dasjenige, welches von der European-Weston

1) W. Marek, Ann. d. Phys. 1. p. 617. 1900.

2) W. Jaeger u. R. Wachsmuth, Wied. Ann. 59. p. 575. 1896.

3) Bei Hrn. Marek steht $t - 15$ statt $t - 20$.

4) Ph. Kohnstamm u. Ernst Cohen, Wied. Ann. 65. p. 344. 1898.

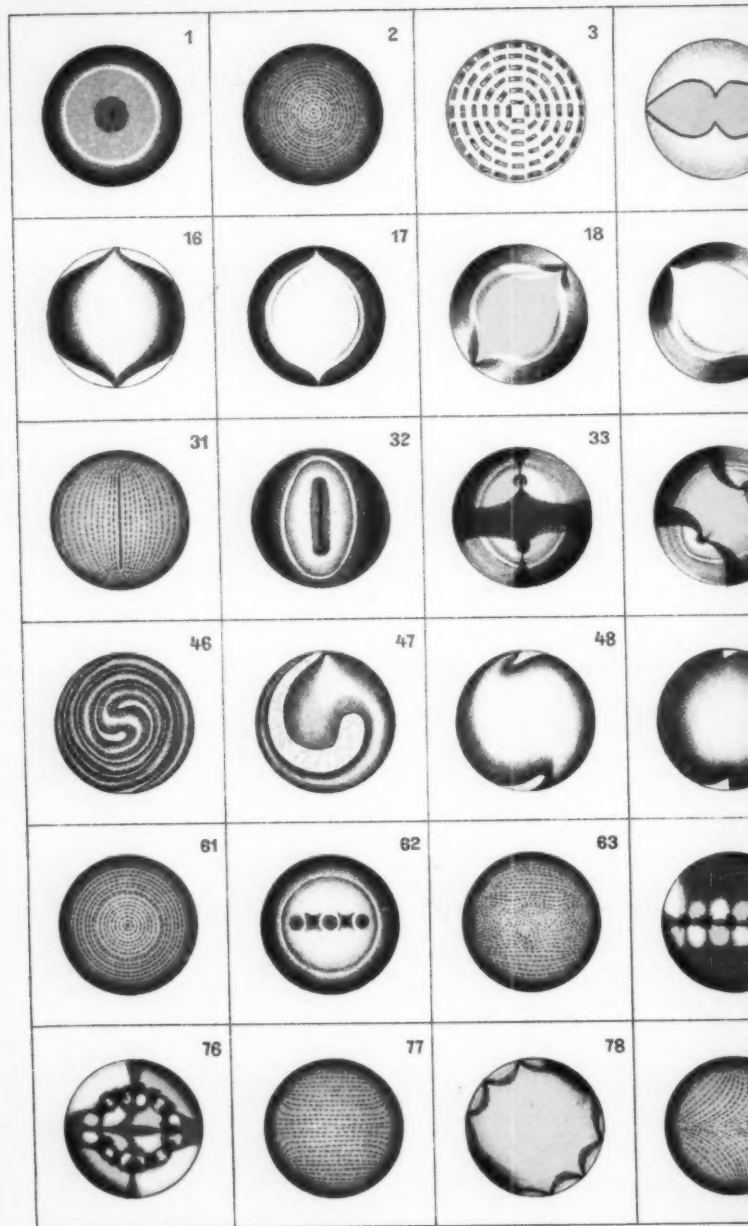
Electrical Instrument Co. angefertigt wird, zwischen 0° C. und etwa 23° C. ein vollständig *metastabiles* Gebilde ist und daher innerhalb dieses Temperaturintervalls als Normalelement als unbrauchbar bezeichnet werden muss. Es bleibt demnach nur der Teil der Tabelle, welcher sich auf die Temperaturen von 23 — 26° C. bezieht, für die Praxis von Bedeutung.

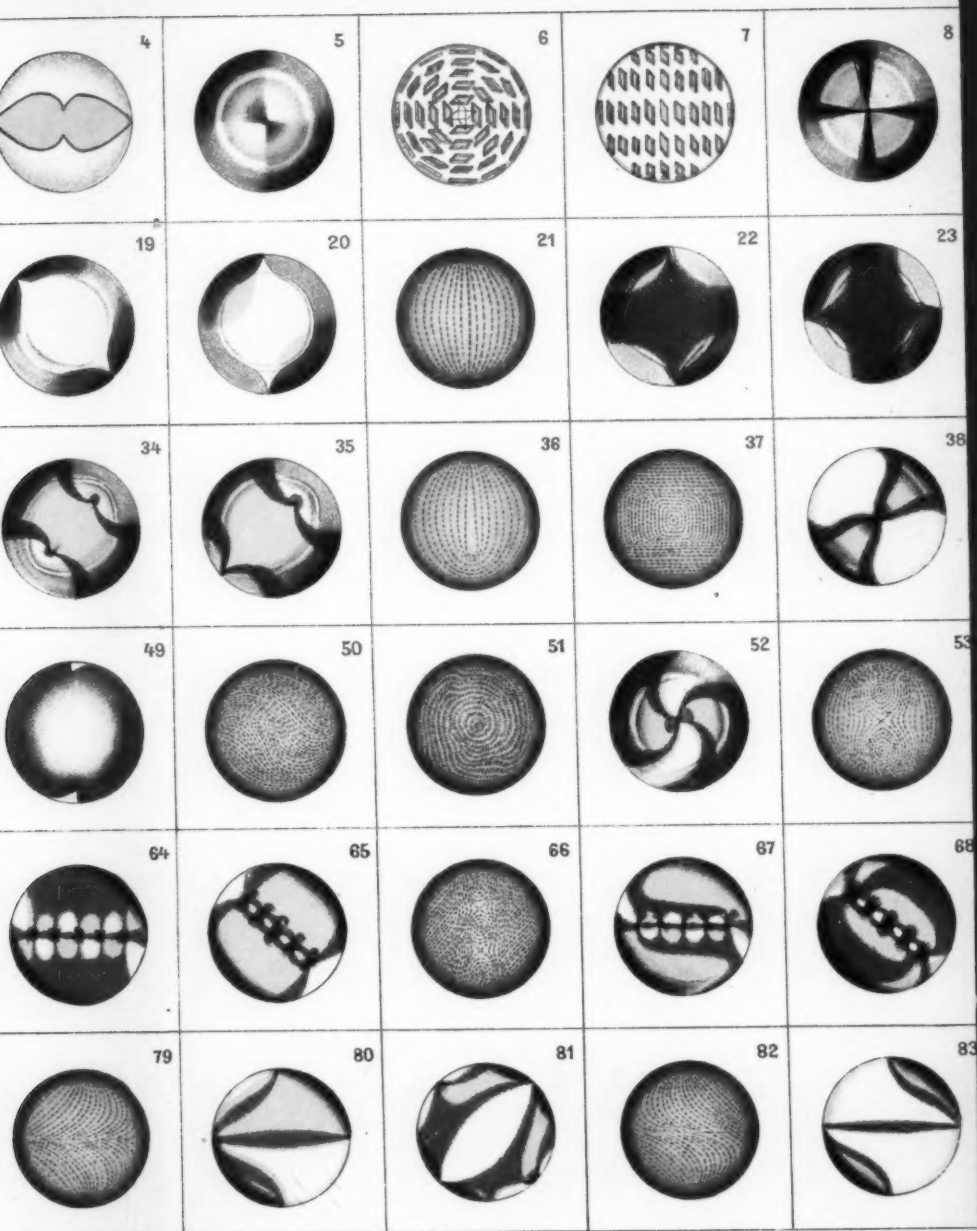
Nähere Einzelheiten finden sich in der genannten Abhandlung.

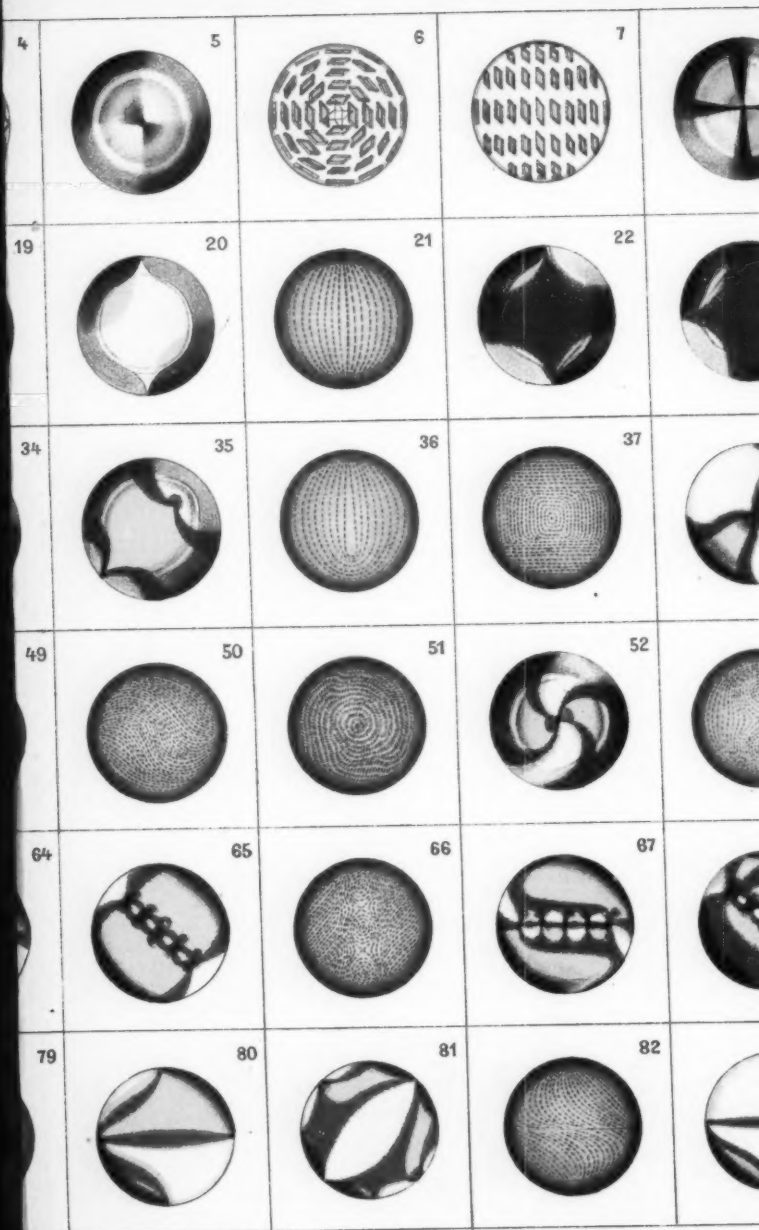
Amsterdam, Chem. Universitätslaborat., Juni 1900.

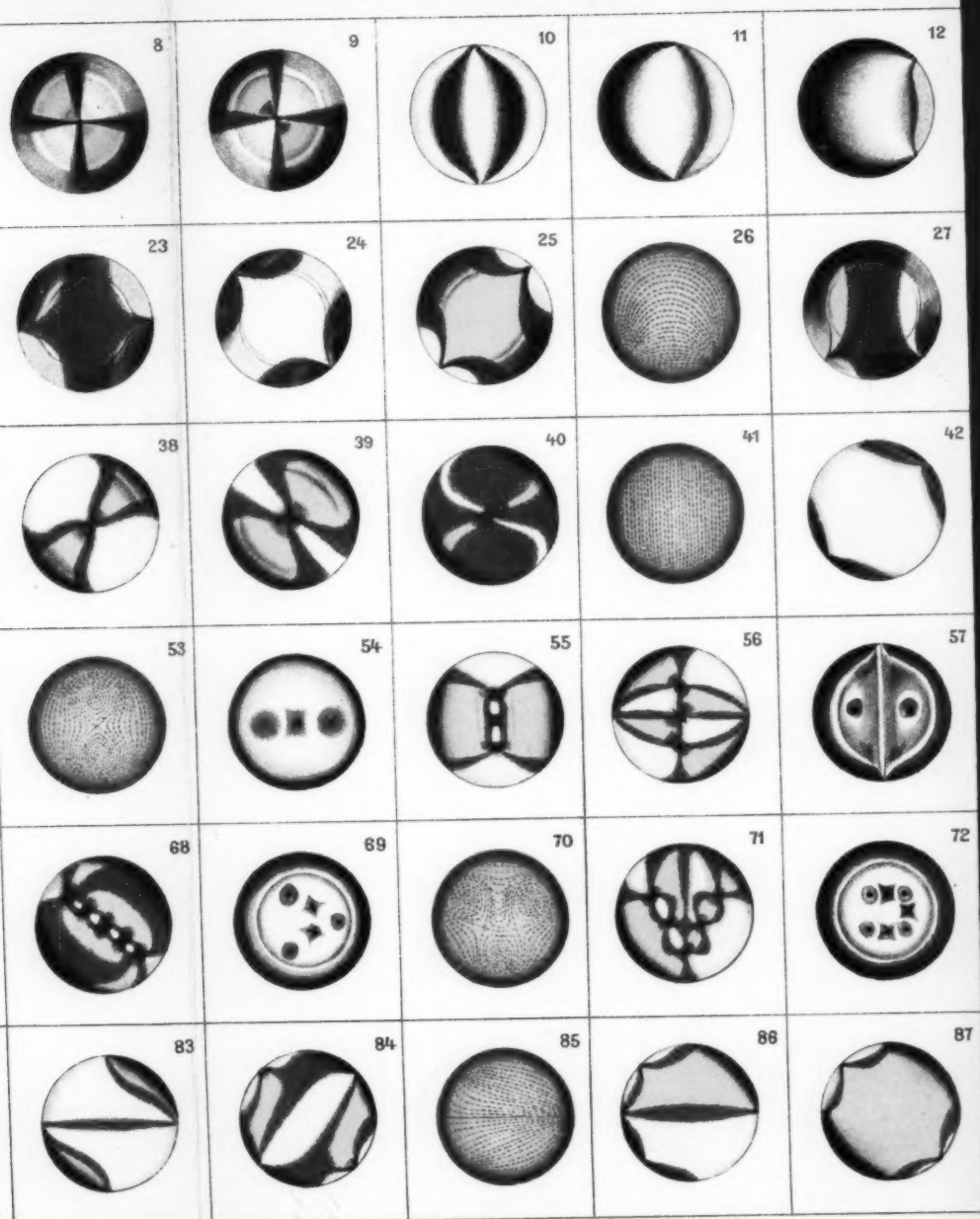
(Eingegangen 16. Juni 1900.)

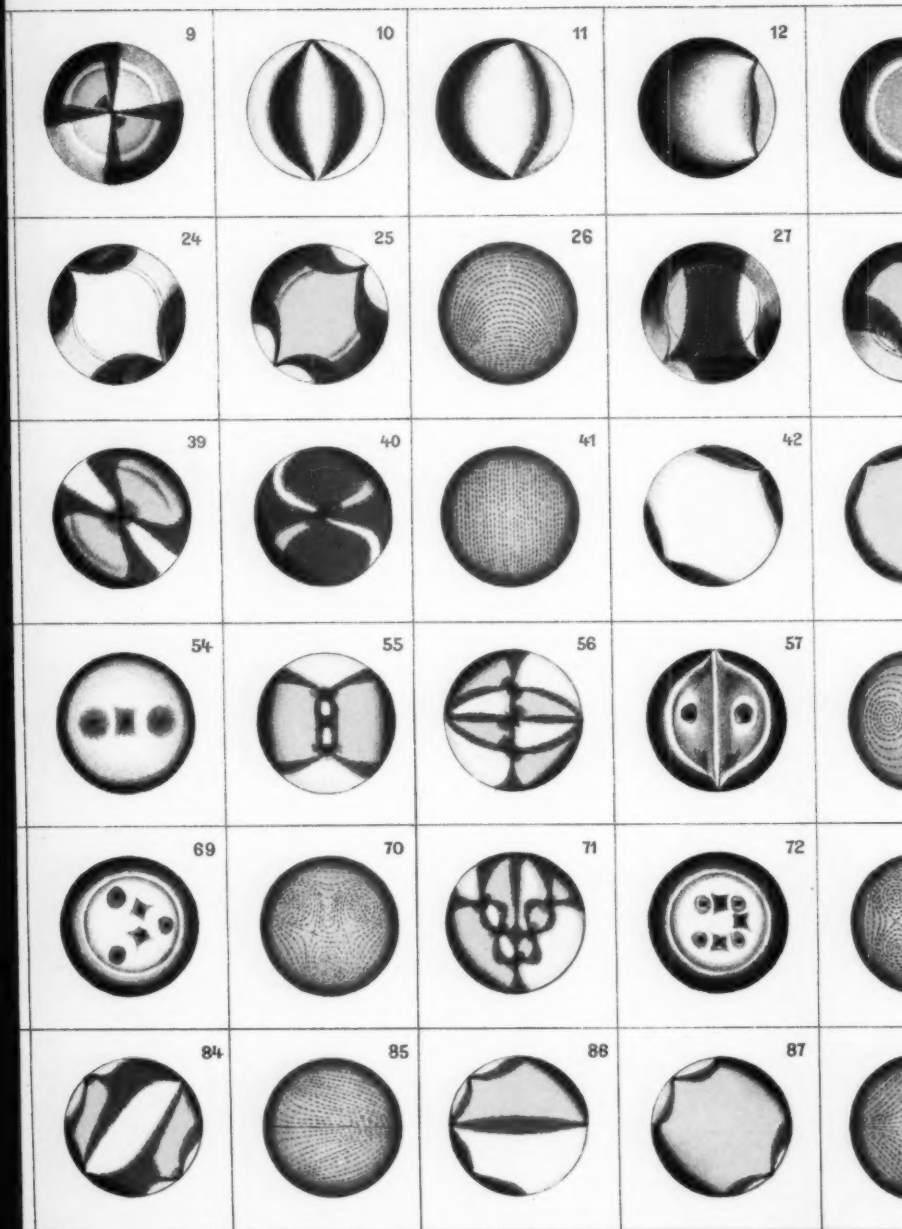


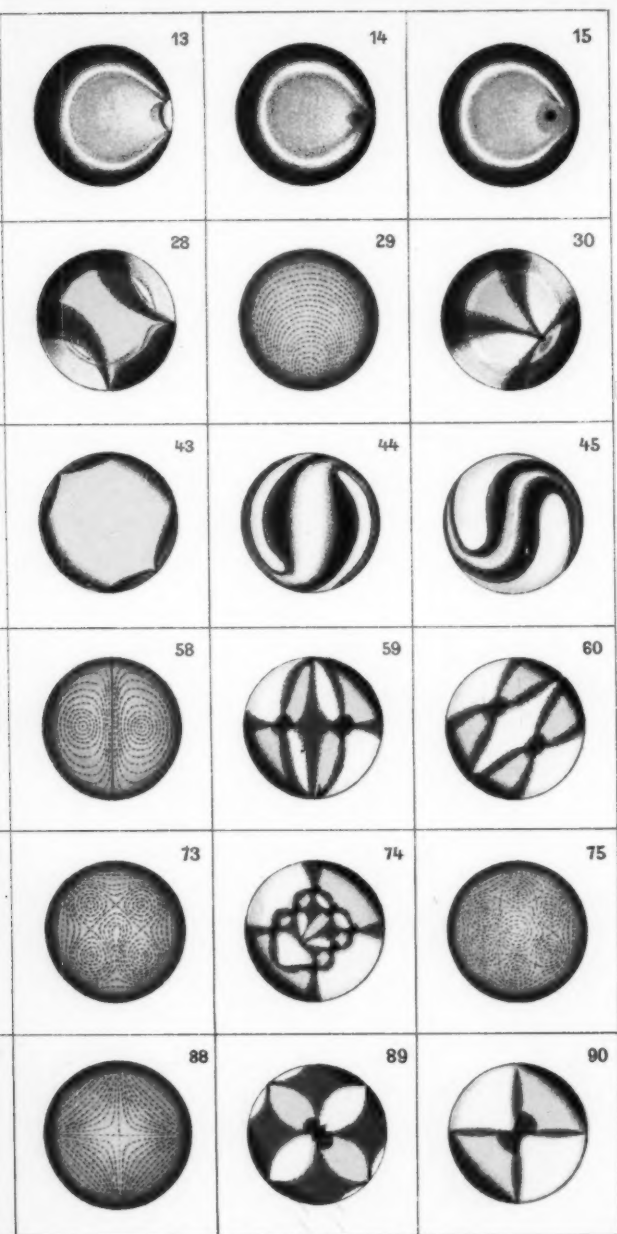


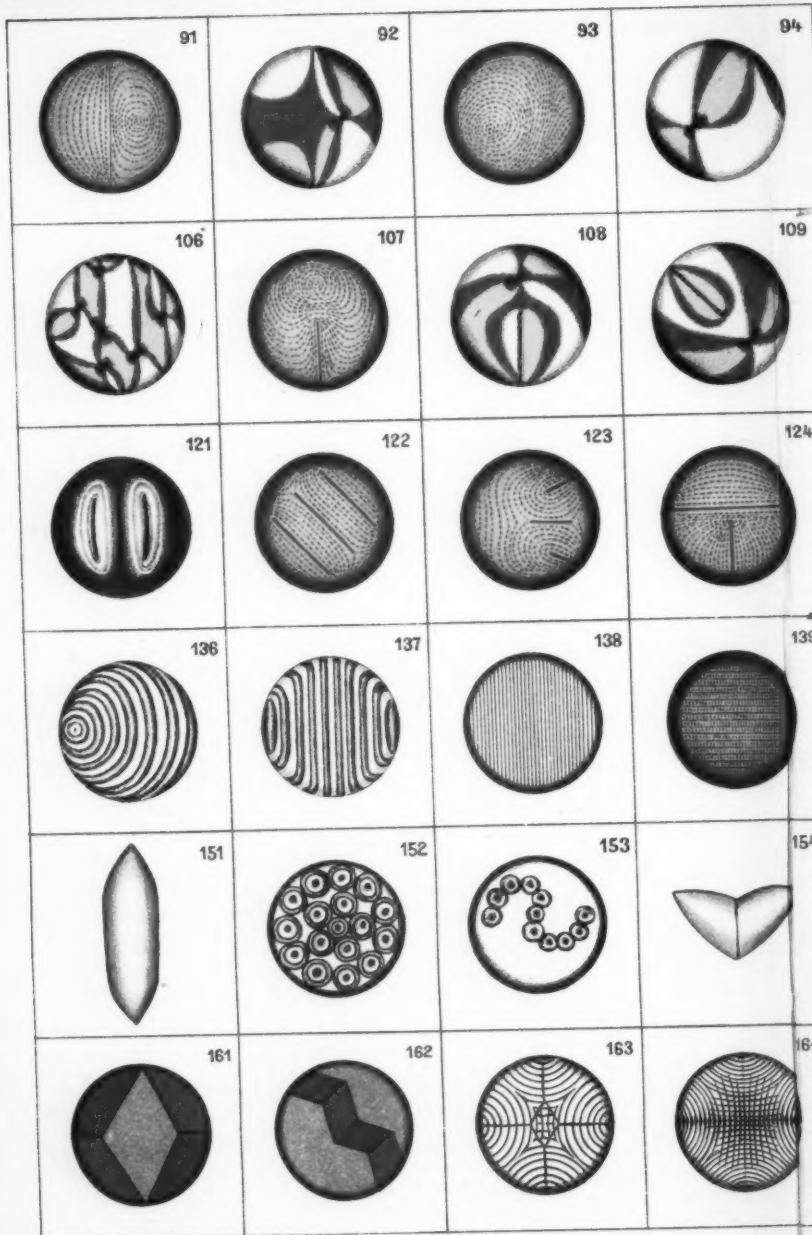


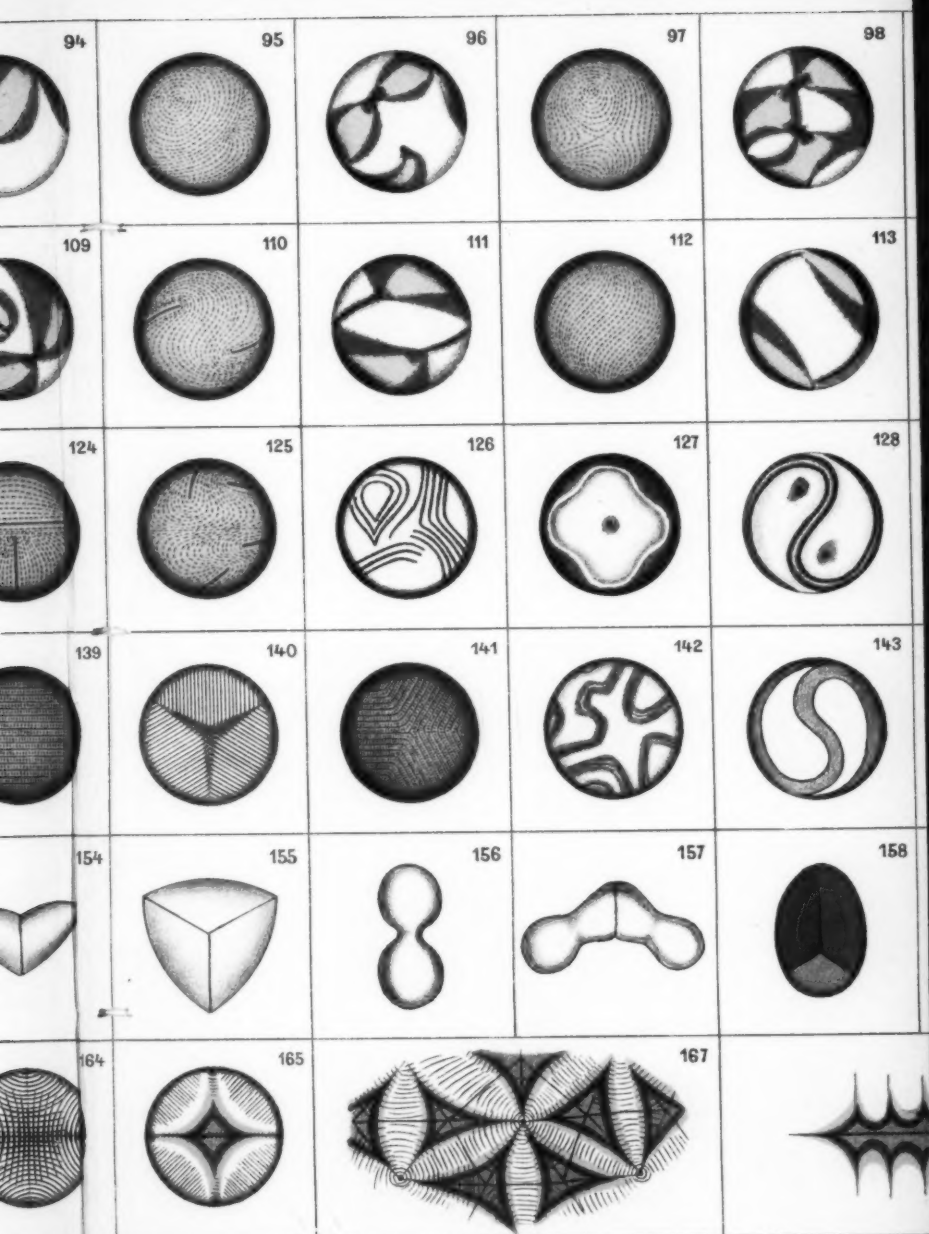






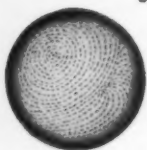






94

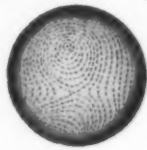
95



96



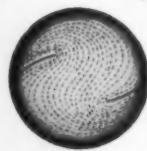
97



98



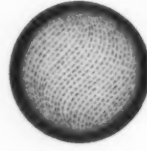
110



111



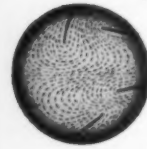
112



113



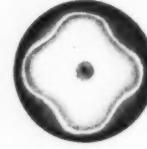
125



126



127



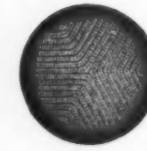
128



140



141



142



143



155



156



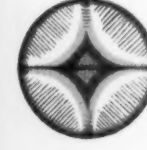
157



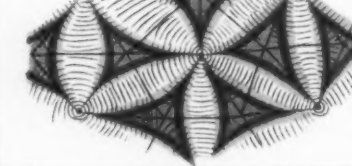
158

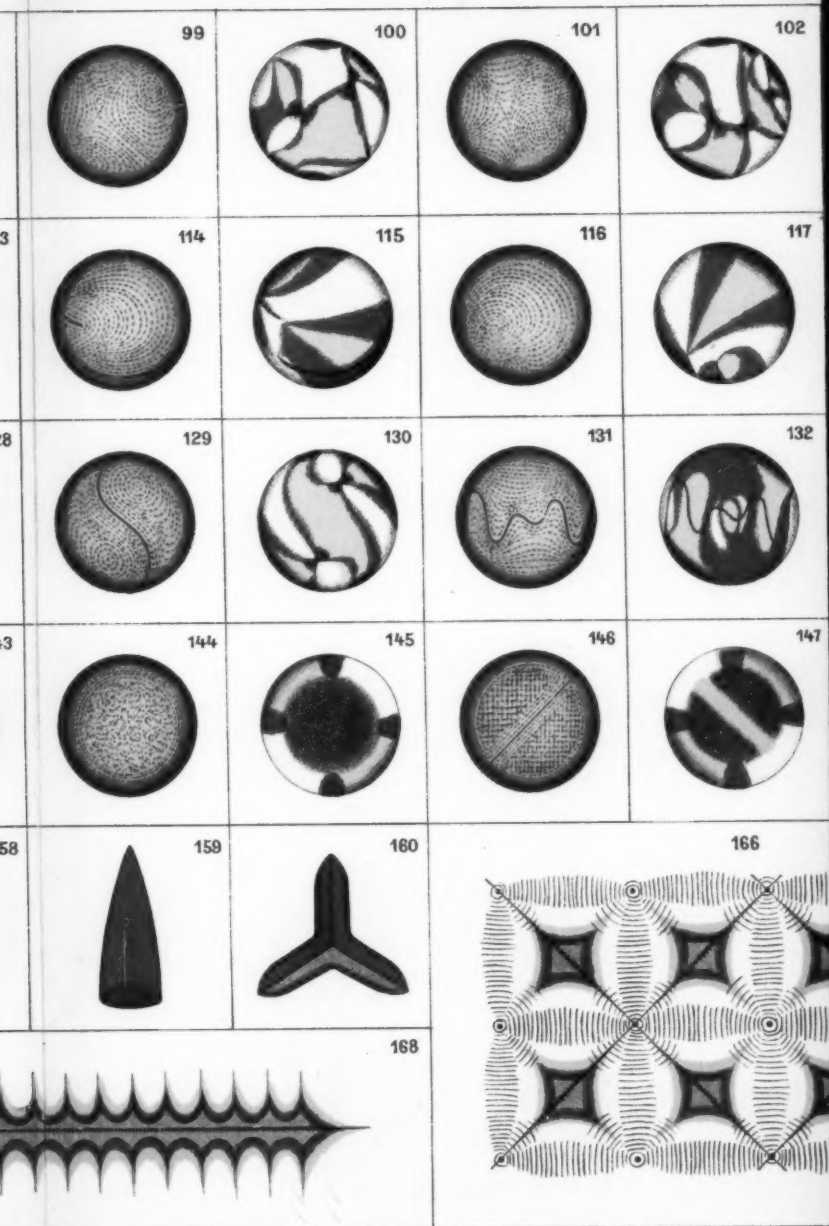


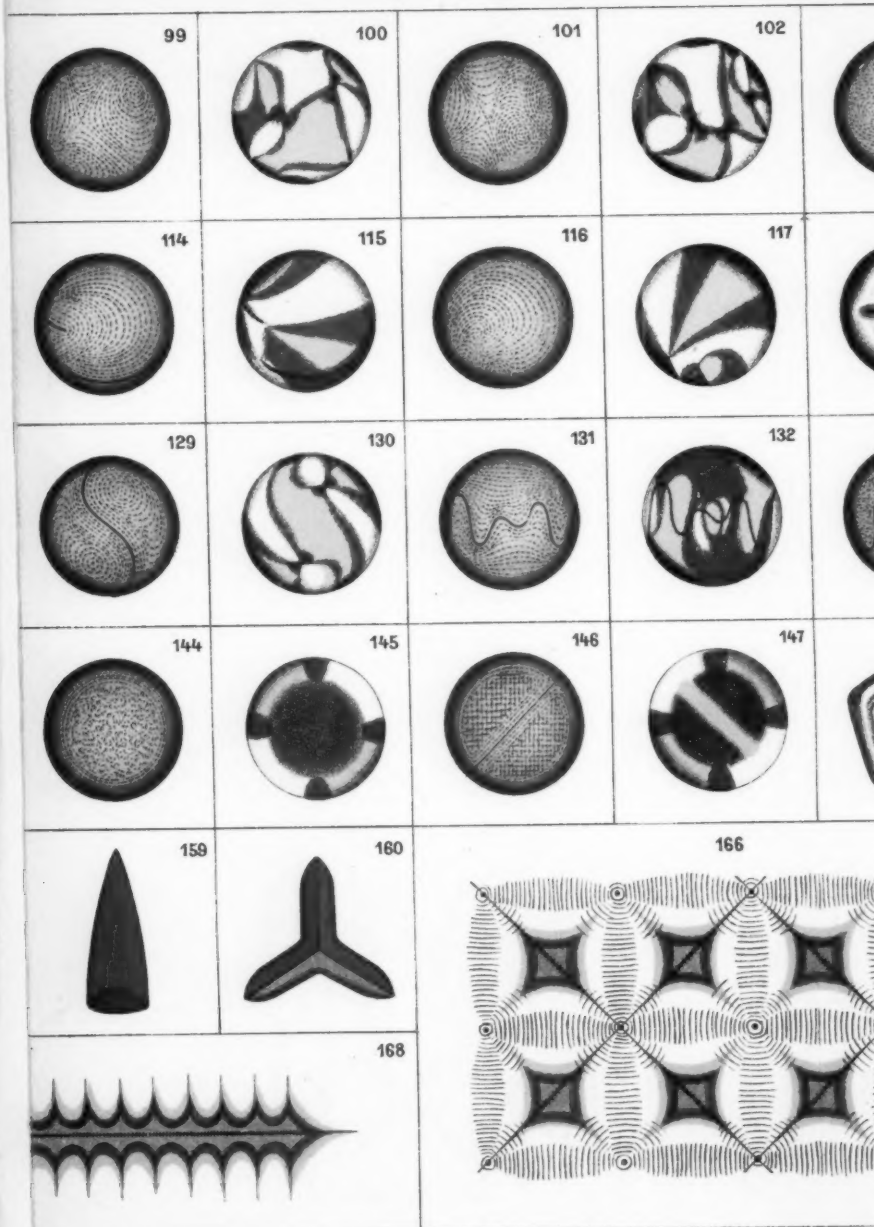
165

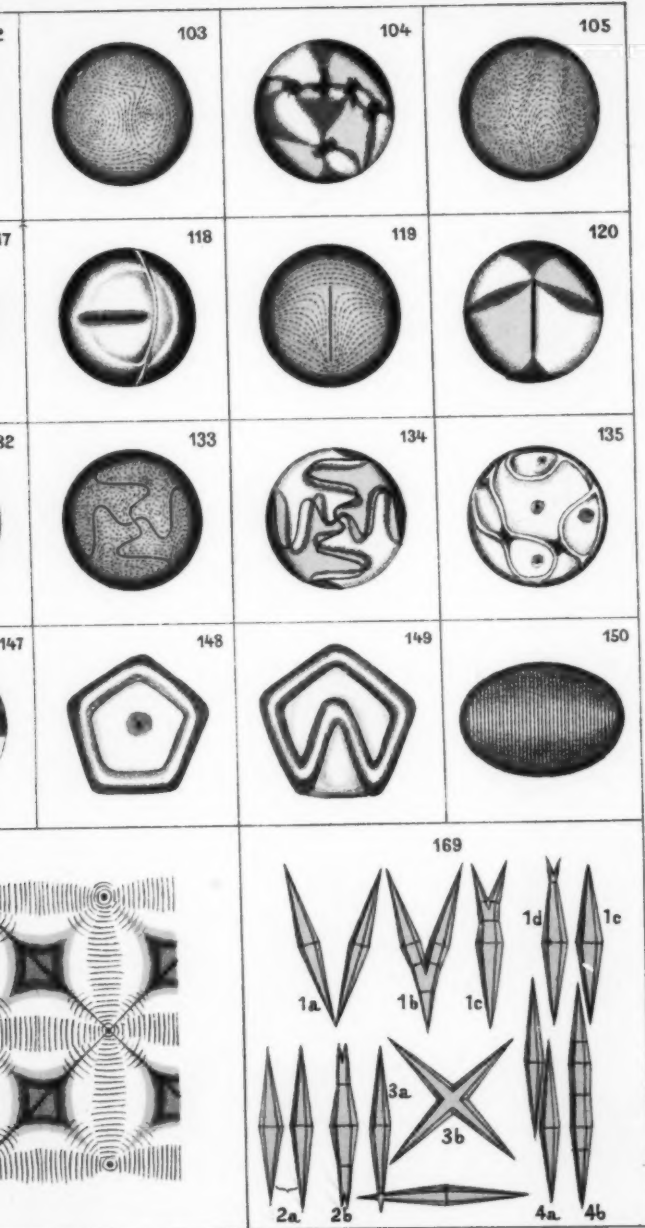


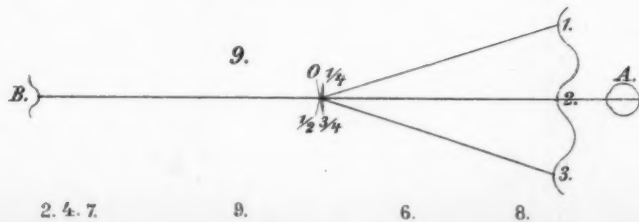
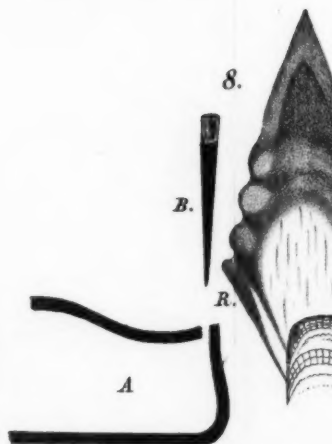
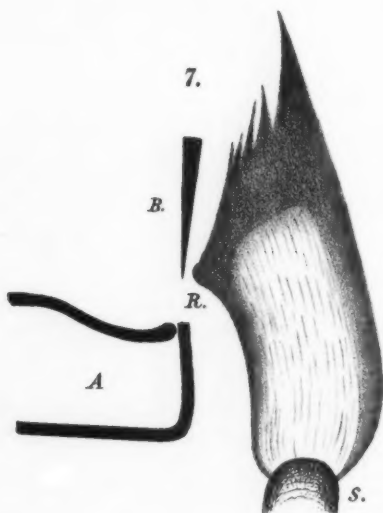
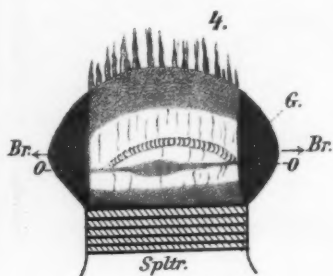
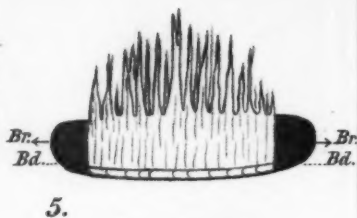
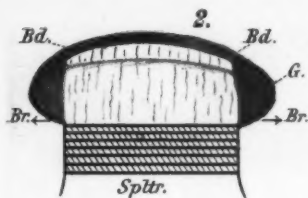
167







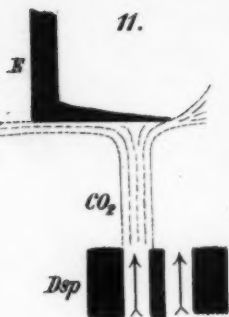




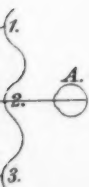
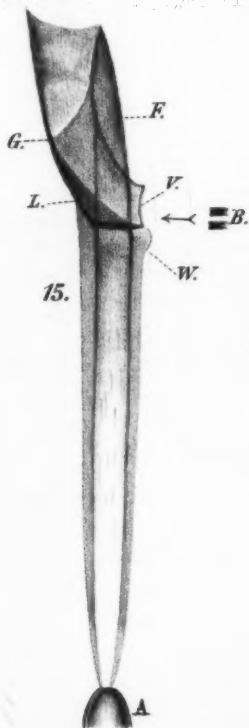
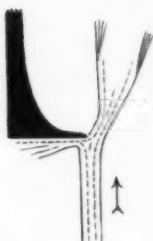
3.



11.



17.



17. 19. 11. 16.

15.

3.

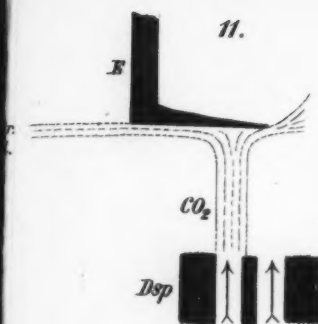
14.

V. Hensen.

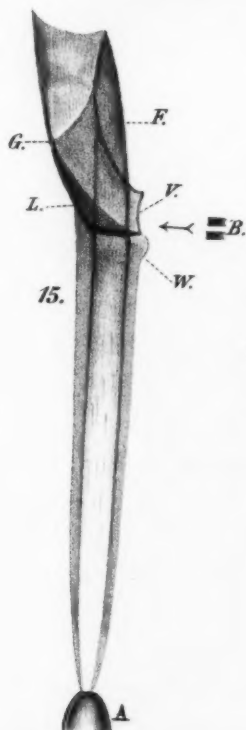
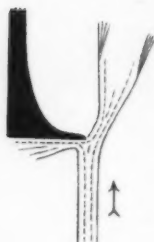
3.



11.



17.



19.



17. 19. 11. 16.

15.

3.

V. Hensen.

3.



Taf. V.

10 A.



10 B.

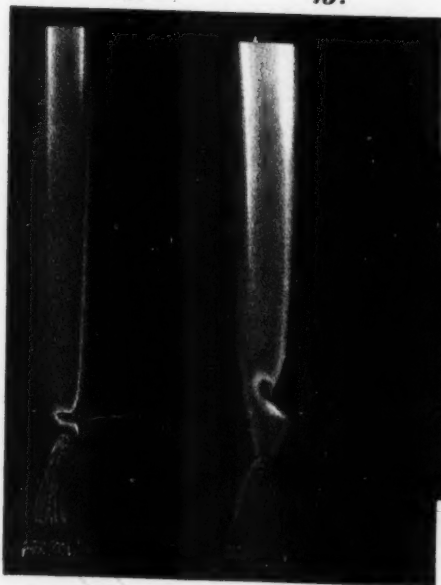


18 A.

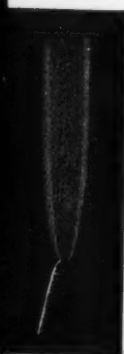


12.

13.



18 B.



S.

B.

S.

14.

No.

W.

No.

Sp.

W.

3.

14.

10 A. 12.

10 B. 13.

18 A. B.

Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig



Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Anfang August erscheint:

Grundlinien
der
Anorganischen Chemie
von
Wilhelm Ostwald.

Mit 122 Textfiguren.

Etwa 800 Seiten. Gr. 8. In Leinen geb. M. 15.—; in Halbfranz M. 17.—.

Der Verfasser hat sich bereits seit Jahrzehnten mit dem Gedanken beschäftigt, ein Lehrbuch wie das angezeigte zu verfassen.

Der Grundgedanke, der ihn bei der Ausarbeitung leitete, war der, die Anschauungen und Kenntnisse der wissenschaftlichen Chemie derart in den Unterrichtsgang hineinzuarbeiten, dass der Lernende mit den neuern Ansichten von vornherein vertraut gemacht wird.

Es war daher unabweislich, die Grundform umzugestalten, doch ist von den alten bewährten Formen soviel beibehalten als möglich war.

Ein Lehrbuch mit solchen reformatorischen Plänen wendet sich sowohl an die Lehrer wie die Schüler. Im Allgemeinen ist jedoch zunächst den Bedürfnissen der Schüler Rechnung getragen.

Max Stuhl, Berlin N.W., Philippstr. 22.

Glastechnische Werkstätten zur Anfertigung feinsten Glasinstrumente und Apparate für alle Zweige der Wissenschaft u. Technik.

Specialität: Normalthermometer, Quecksilberluftpumpen, Wasserluftpumpen und Gebläse. Beste Röntgenröhren. — Graduierte Normalmessgeräte etc.

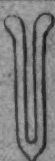


Doppelwandige Gefässe nach Dewar zu den Versuchen flüssiger Luft.

Anfertigung chemischer und physikalischer Glasinstrumente.
Röntgenröhren, Normal-Thermometer, geaichete Messgeräte,
Quecksilber-Luftpumpen, Harconröhren etc.

Reinhold Burger, Berlin N., Chausseest. 2 E.

Fernsprecher-Amt III, 553a.



OSCAR GÜNTHER

**Werkstatt für Präcisions-Mechanik
Braunschweig.**

Wasserstrahl-Duplicatoren, Actinometer, Quadrantenelectrometer,
Electroscope mit Natriumtrocknung (D.R.G.M.), Apparate zur Messung
der Electricitätszerstreuung in der Luft, etc. nach Elster und Geitel.

Registrier-Electroscope nach Birkeland (konstruirt für den Gebrauch bei
der norwegischen Nordlicht-Expedition 1899).

Phototheodolite für meteorologische Zwecke nach Köppe.

Ablesefernrohre.

Funkeninduktor System Wydts **mit geléeartiger Isolation nach D. R. P. 96 823.**

Ein aufrechtstehender fester Papiermachécylinder enthält Eisenkern, Primärspule und die sehr kleine Secundärspule. Dieselben sind eingebettet in eine elastische, **geléeartige Isolationsmasse**, welche weder hygroskopisch wie Hartgummi u. dergl., noch leichtbeweglich wie Öl ist, demnach die Hauptfehler dieser Isolationskörper vermeidet, sodass ein Durchschlagen unmöglich genannt werden kann. Die Anwendung dieser vorzüglichen Isolationsmasse erlaubte es, der Secundärspule eine derartige Form und Lage zu geben, dass die Kraftlinien der Primärspule mehr ausgenutzt werden, als dies bisher geschah. Der **Nutzeffekt ist infolgedessen bedeutend erhöht.**

Die **Physikalisch-Techn. Reichsanstalt** konstatierte bei der Untersuchung eines 15 cm Funkeninduktors System Wydts, dass derselbe **regelmässige 16 cm lange Funken** gab schon bei 6 Volt und 2 Ampères, also **12 Watt Stromverbrauch.**

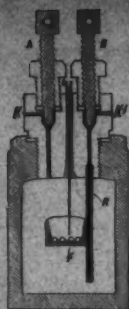
Die Funkeninduktoren System Wydts sind sehr leicht und infolge ihres widerstandsfähigen Aufbaues und der elastischen Einbettung der Spulen wirklich **transportabel.**

Trotz der mannigfachen Vorzüge dieser Funkeninduktoren ist der **Preis derselben doch bedeutend niedriger** als anderer Fabrikate. Hierzu kommt noch, dass auch die Ausgaben für Akkumulatoren bedeutend reduziert sind.

Vergl. D'Arsonval (Académie des Sciences, Sitzung am 25. Juli, 1898), Dr. G. Bardet (Société de Thérapentique, 24. November 1897), Le Roy (Société Industrielle de Rouen, 14. Januar 1898).

Vollständige Röntgeneinrichtungen
ausgerüstet mit Funkeninduktor System Wydts liefert
„Elektra“, G. m. b. H., Düsseldorf-Bilk.

== Man verlange Prospekt. ==



Julius Peters, Berlin NW. 21, Thurmstr. 4.

Polarisations-Apparate

in allen Konstruktionen für wissenschaftl. u. technischen Bedarf.

Neu!

Neu!

Calorimeter

nach Berthelot-Mahler,
verbessert nach Dr. Kroecker
(gesetzlich geschützt).



Physikalisch-mechanisches Institut

von Prof. Dr. M. Th. Edelmann in München.

Präzisions-Messapparate im Bereiche von Elektrizität,
Erdmagnetismus, Elektrotechnik etc.

(Preisverzeichniss, reich illustriert, gratis.)

Inclinatorium mit Nadelarretur.



G. Lorenz, Chemnitz

fertigt in vorzüglichster Ausführung

physikalische Apparate

für höhere Lehranstalten.

Neue Apparate

für Hertz'sche und Marconi'sche
Versuche,

Lecher'sche Wellen, electr. Resonanz,

complete Projections-Apparate

mit

Auer-, Glüh- und Bogenlicht.

Neues illustriertes

Preisverzeichniss kostenfrei.

Hochspannungsbatterieen

kleiner Accumulatoren, D. R. G. M. nach dem Modell der

Physikalisch-Technischen Reichsanstalt,

liefert als Spezialität in jeder Spannung, stationär oder transportabel,
nebst vollständigem Zubehör

M. Bornhäuser

Feinste Referenzen.
Garantie.

Charlottenburg 4.
Krummestr. 43.

Pariser Weltausstellung

Kollektiv-Ausstellung der Deutschen Gesellschaft
für Mechanik und Optik.

Katalog No. 24 u. 25 der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Besonderer Beachtung empfohlen:

Die
Fortschritte der Physik.

Dargestellt von der
Deutschen Physikalischen Gesellschaft.

== **Vierundfünfzigster Jahrgang 1898.** ==
In drei Abtheilungen.

Erste Abtheilung: Physik der Materie.

Redigirt von **Richard Börnstein.**

Preis geh. **M 26.—**

Zweite Abtheilung: Physik des Aethers.

Redigirt von **Richard Börnstein.**

Preis geh. **M 34.—**

Dritte Abtheilung: Kosmische Physik.

Redigirt von **Richard Assmann.**

Preis geh. **M 22.—**

Ueber den Nutzen der „Fortschritte der Physik“ für den thätigen Physiker zu sprechen, hiesse: Eulen nach Athen tragen. Kein Forscher auf dem weiten Gebiete der Physik kann dieses wichtige Nachschlagewerk entbehren, dessen hohe Bedeutung für die Entwicklung der Wissenschaft allgemein anerkannt ist.

== **Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.** ==

A. Haak vorm. W. Haak-Jena

(gegr. 1867)

Institut zur Anfertigung
chemischer, physikalischer und meteorologischer
Apparate und Instrumente.

(Langjähriger Lieferant erster Institute und Firmen,
als Carl Zeiss, Jena etc.)

Specialitäten:

Feine wissenschaftliche Thermometer mit
und ohne Prüfungsschein der Physik.-
Techn. Reichsanstalt, Abth. II, Charlotten-
burg, aus Jenaer Normal- u. Borosilicat-
glas 59 III;

Thermometer für speziell chemische Zwecke
nach *Anschütz, Gräbe-Alilhn, Zincke* etc.
in unübertroffener Zuverlässigkeit;

Thermometer für Kältemischungen bis
— 200° C.

Thermometer für Temperaturen bis + 550° C.

(Alle chemischen Thermometer über + 150°
sind unter Stickstoffdruck gefüllt, um das
Zerreißen und Oxydiren des Quecksilbers in
höheren Temperaturen zu verhindern);

**Gefäßbarometer mit automatischer Null-
punkteinstellung, eigene Construction**
(D. R. G. M. 76 953).

Ferner:

Volumetrische Meßinstrumente — Elektrische
Apparate nach *Geissler, Crookes, Hittorf,*
Puhj, Hertz, Lenard, Röntgen etc.

Geissler'sche Röhren zur Spectralanalyse
zeichnen sich aus durch höchste Reinheit
des Spectrums und längste Gebrauchs-
dauer.

Illustrierte Preislisten zu Diensten.

Gefäß des Barometers nach Haak mit constantem Nullpunkt
(D. R. G. M. 76 953).

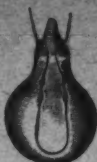


Glühlämpchen niedriger Spannung.
Gömler'sche Röhren, Spectral-Röhren etc.
Glasinstrumente u. Glas-Apparate
für wissenschaftlichen, elektro-physikalischen
und chemischen Bedarf.



Tadellose
Arbeiten.

H. F. A. Stehr,
Hamburg,
Teufeld 68.
Glasbläserei für
Präcisions-
instrumente.



Ernst Maack,
Hamburg-Hohenfelde,
Special-Fabrik für
Nignon- u. Batterielampen
sowie Lämpchen
für medicin. Zwecke.

Bentes galv. Element



für physik.-chemische
Laboratorien.
ff. Referenzen.

Brochüre gratis.
Umbreit & Matthen,
Leipzig-Pl. II.

Wattstundenzähler.

System Aron für Gleichstrom, ein- u. mehrphasigen Wechselstrom.
Seit 15 Jahren eingeführt, über 100 000 Apparate in Betrieb.



Umschaltzähler

gehen und reguliren
automaticch,
messen gleichmäßig rich-
tig bei geringster und
höchster Belastung,
bedürfen keinerlei War-
tung,
sind plombirt versand-
fähig,
sind unabhängig von
hemeren magnetischen
Einflüssen,
sind unabhängig von der
Phasenverschiebung,
sind unabhängig von der
Polwechselzahl,
zeichnen sich durch
höchst geringen Ener-
gieverbrauch aus.

H. ARON,

Elektrizitätszählerfabrik o. m. b. H.
BERLIN W. 35, Lützowstr. 6.

MAX COCHIUS

Berlin S., Ritterstr. 113.

Gezogene Röhren ohne Löttnaht

aus Messing, Tombak, Kupfer, Neusilber, Aluminium etc.
Specialität: Präcisionsrohre bis 400 m/m.

Profile, Rund-, Flach-, Winkelmessing.

Metall-Bleche und -Drähte. Schlagelotho.

Dr. Rob. Muencke

Luisenstr. 58. BERLIN NW. Luisenstr. 58.

Fabrik und Lager chemischer Apparate und Geräthschaften.



Anteclaven, Hochdruck-Digesteren (System Muencke).
Wasserstrahlgebläse (System Muencke).
Stative, Ofen, Gaslampen.
Gasometer von Glas und Metall.
Analytische u. technische Präzisions-Waagen und -Gewichte.
Normal-Instrumente.
Aräometer, Thermometer aus Normalglas.
Normal-Breitm. Pipetten, Messkolben.
Apparate für wissenschaftliche Bodenuntersuchung.
Apparate für technische Gasanalyse.
Wasser-Luftpumpen (System Muencke).
Trockenkalsten, Wasserfilder, Laboratoriums-Centrifugen.
Bacteriologische Apparate.
Mikroskopische Utensilien.

Neu:

Colorimeter

nach Prof. Dr. König zur Bestimmung
des Ammoniak der salpetrigen Säure
und des Eisens im Wasser.

Exsiccatoren nach C. Reinhardt.

Gesetzlich geschützt.

Benzin-Bunsenbrenner u. Benzin-Verbrennungsöfen.

Analysentrichter.

Schüttelapparate nach Prof. Wagner.

Schuldehahn nach Haenschlid.

Gesetzlich geschützt.

Arasometer zur Bestimmung des spec. Gew. von 2,000 bis 8,400.

== Ausführliche illustrierte Preis-Verzeichnisse ==

== Jahrgang 1900 stehen Interessenten zur Verfügung. ==

Franz Schmidt & Haensch,

Werkstätten für Präzisions-

Mechanik und Optik,

Berlin S.,

Stallschreiberstr.

No. 4.



Polarisations-Apparate, Spektral-Apparate, Spektrometer,
Photometer, Spektral-Photometer, Colorimeter, Refraktometer,
Projektions-Apparate mit sämtlichen Neben-Einrichtungen (optische
Bänke etc.), mikrophotographische Apparate, Ableser-Fernrohre
und -Mikroskope etc. etc.

Prospecte gratis und franco.

Wissenschaftliche und technische Instrumente
für
elektrische und magnetische Messungen

liefern

Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.

Die Firma unterhält ein mit allen modernen Hilfsmitteln reich ausgestattetes, unter wissenschaftlicher Leitung stehendes Laboratorium in besonderem Institutsgebäude.

Der 10 Bogen starke Katalog in 3 Ausgaben — deutsch, englisch, französisch — mit 200 Abbildungen und Beschreibungen, enthält insbesondere:

Galvanometer

verschiedener Gattung, mit Angaben über Empfindlichkeit, alle Arten von

**Widerstands-Messinstrumenten,
Normalien**

nach Modellen der Physikal.-Techn. Reichsanstalt, sämtliche von **Fr. Kohlrausch** konstruierten Apparate, neues Instrumentarium für Schulzwecke.

Ferner für elektrische Leitungen

Ampère- u. Voltmeter, Wattmeter u. Zähler
für Gleich- und Wechselstrom jeder Messgröße.

Louis Müller-Unkel

Braunschweig, Rebenstr. 13.

Glastechnische Werkstätte.

Gegründet 1888. Spezialitäten:

Vacuumelektroscop nach H. Pflaum.

**Lichtelektrische Apparate — Tesla-Apparate —
Transformatoren nach Elster u. Geitel. Geissler'sche
— Crookes'sche — Röntgenröhren. Spectralröhren.
Glaspräzisionsinstrumente.**

Vacuum-Röhre

mit wassergekühlter
Antikathode

zur Erzeugung von

Röntgenstrahlen

mit Wehnelt-Unterbrecher nach
Angabe des Professor Dr. med. E.
Grunmach. Tesla-, Crookes'sche
und Geissler'sche Röhren.

Myl. Ehrhardt,

Berlin N., Linienstr. 112.



Verlag von Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

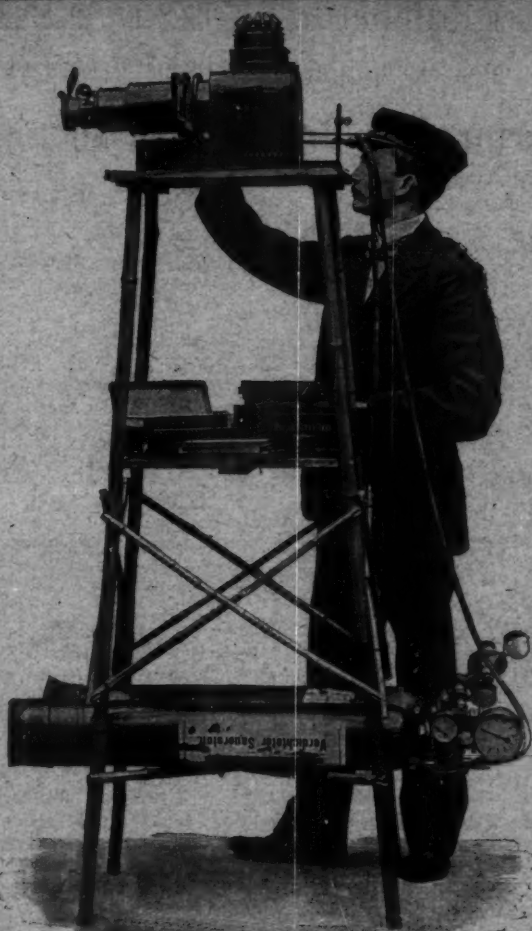
Ein treffliches Buch ist die

Anleitung zum Glasblasen

von Prof. Dr. H. Ebert.

2. Auflage, 1897, M. 2.—

Chemiker-Zeitung: Die Erfahrungen, welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen wie beim Unterrichte gesammelt hat, haben ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht, die Anleitung zum Glasblasen in die Form eines systematischen, aus fünf Übungstufen bestehenden Unterrichtskurses zu bringen, welcher alle im Laboratorium gewöhnlich zur Anwendung kommenden Glasbläserarbeiten berücksichtigt.



Unger & Hoffmann

Gegründet
1878

Dresden-A. 16

Gegründet
1878

Projektions-Apparate

Bilder, Auffangschirme, riesige Lager.

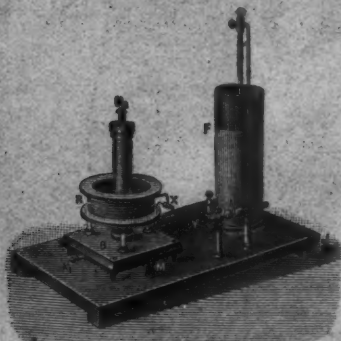
== Reich illustr. Kataloge zu Diensten. ==

Physikalische Apparate.

Funkeninduktoren und Röntgenapparate.

Apparate nach Marconi, Hertz, Tesla, Thompson, Zickler etc.

in vollkommenster, mustergültiger Ausführung und von
garantirt tadelloser Leistungen.



Neu:

Elektrolytischer Unterbrecher

nach Dr. Wehnelt,

construirt von Ferd. Ernecke,
bis zu 3000 Unterbrechungen pro
Sekunde, mit Gleich- u. Wechsel-
strom zu betreiben.

D. R.-P. angemeldet.

Preislisten u. Prospekte gratis.

Sieben neuerschienene Röntgen-Preisliste gratis und franco.

Ferdinand Ernecke.

Hoflieferant Sr. Majestät des Deutschen Kaisers.

Mechan. Werkstätten mit Elektromotorenbetrieb.

Begründet 1859.

Berlin SW., Königgrätzer Str. 112.



Specialfabrik
elektrischer Messapparate

VON

Gans & Goldschmidt,

Berlin N., Elsasser-Str. Nr. 8.

Aperiodische Präzisions- und technische

Volt- und Ampèremeter,

„Hitzdrahtinstrumente“,

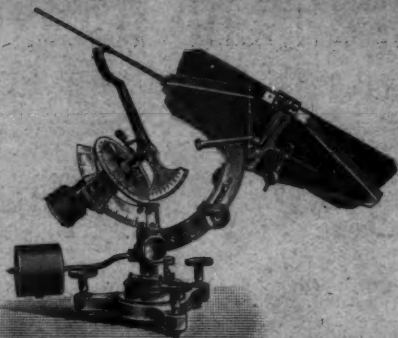
Taschenvoltmeter,

Galvanometer — Rheostaten.

Messbrücken — Isolationsprüfer.

Gustav Halle, Berlin-Rixdorf

Werkstatt f. wissenschaftliche u. technische Präcisions-Apparate.



Grosser Universal-Heliostat, Spiegelfläche 700 □ cm., u. A. ausgestellt
in Paris, Gruppe 3. Kl. 15. Abt. Vb.

Handmikroskope für Petrographen nach C. Klein. Vervollkommnete Dichroskope nach
Cathrein-Halle. Kurvenkontroll-Apparate (Sphäroskope). Universal-Heliostaten. Augen-
kontroll-Apparate. Instrumente f. Doppelbrechung u. Polarisation. Mineralog. Mikroskope.

Gesetzl. geschützt: Universal-Hand-Schleifapparate, Präcisions-Dickenmesser,
Prismenwinkelmesser nach Voigtländer-Halle.

Beschreibung der Apparate; vergl. Jahrb. f. Mineralogie; Zeitschr. f. Instrumentenkunde;
Fachzeitschrift „Der Mechaniker“.

Zu gutem Preise werden zu kaufen gesucht:

Poggendorff's Annalen

Band 31—33 = Jahrgang 1834.

Auch werden andere Bände aus den Jahren 1835—1864
jederzeit zu angemessenen Preisen gern angekauft, event. um-
getauscht. — Offerten erbeten an

Johann Ambrosius Barth
in Leipzig, Rossplatz 17.

W. Meyerling,

Charlottenburg 4, Krummestr. 48,

Werkstätte für Präcisions-Mechanik.

Spec. Bolometer n. Prof. Lummer-Kurlbaum.

Uförmige Widerstandsgefässe mit verschiebbaren Electroden

n. Prof. F. Kohlrausch

Wied. Ann. 60. 321. 1897. = Genaues Messinstrument. =

Die Ablesung giebt ohne Rechnung die Leitfähigkeit in absolutem
Maass. — Zur Bestimmung genügen 10 bis 15 ccm Flüssigkeit.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Soeben erschienen:

Lehrbuch
der
Differential- und Integralrechnung
und der
Anfangsgründe der analytischen Geometrie.

Mit besonderer Berücksichtigung

der Bedürfnisse der Studierenden der Naturwissenschaften

bearbeitet von

Dr. H. A. Lorentz,

Professor an der Universität Leiden.

Unter Mitwirkung des Verfassers

übersetzt von

Dr. G. C. Schmidt,

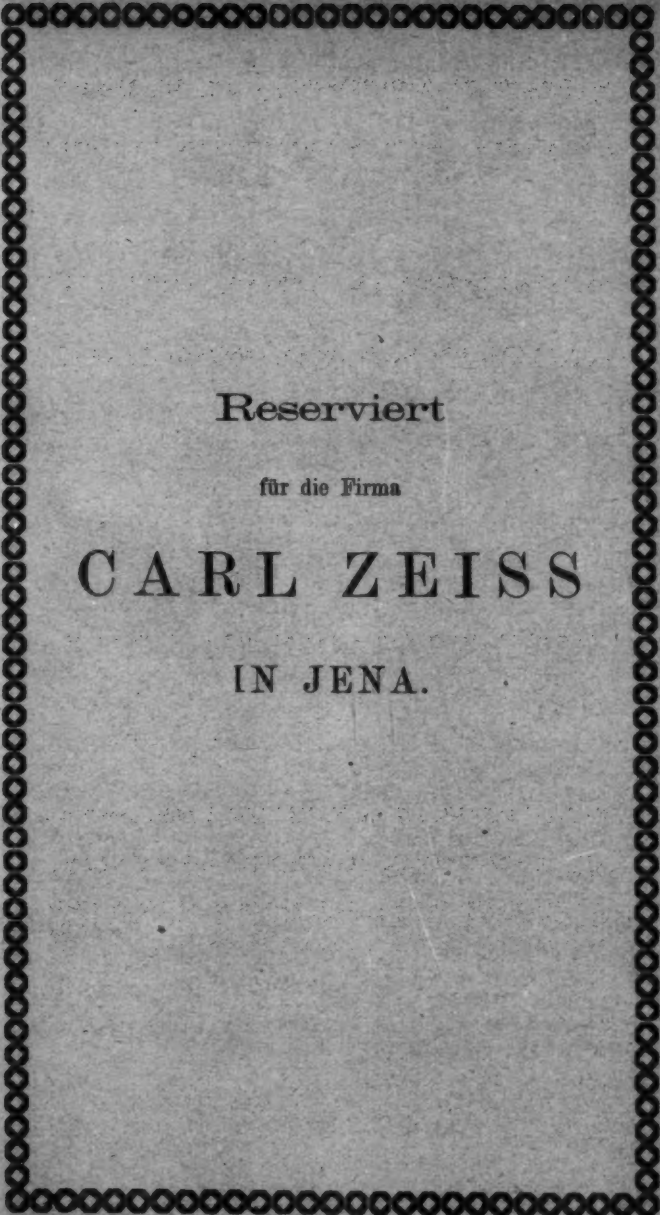
Professor an der Königl. Forstakademie Eberswalde.

Mit 118 Figuren.

VIII, 470 Seiten. Preis M. 10.—, gebunden M. 11.—.

Das vorliegende Lehrbuch läßt rein mathematische Anwendungen mehr in den Hintergrund treten, dagegen macht es ausgiebig Gebrauch von Beispielen aus der Mechanik und Physik. Es wird nur die Kenntnis der Lehren der sogenannten niederen Mathematik vorausgesetzt und deshalb wird in den ersten Kapiteln eine Einführung in die analytische Geometrie gegeben, denen in der vorliegenden deutschen Ausgabe ein Kapitel über die goniometrischen Funktionen und deren Anwendung angeschlossen ist.

Aus all diesen Gründen eignet sich das Buch vortrefflich zur Einführung in dieses Gebiet für alle Studierenden.

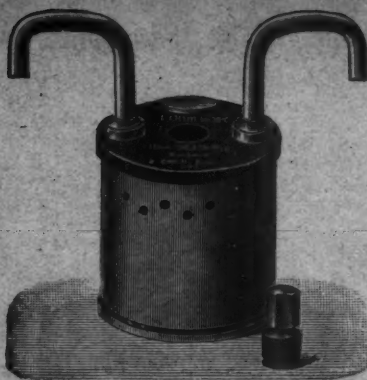


Reserviert

für die Firma

CARL ZEISS

IN JENA.



OTTO WOLFF,

Werkstatt für elektrische Messinstrumente,
Berlin SW., Alexandrinenstr. 14.

Spezialist seit 1880:

Präzisions-Widerstände a. Manganin
nach der Methode

der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.
(Vergl. Zeitschrift für Instrumentenkunde,
Juli 1880, Januar 1880, Nov.-Dezember 1885.)

Normal-Widerstände von 0,0001—100000 Ohm.
— **Abschw.-Widerstände** von 1—0,00001 Ohm mit
Petroleum- oder Luftkühlung, für Strommes-
sung bis 5000 Amp. — **Rheostate, Wheatstone'sche
Brücken, Thomson'sche Doppelbrücken** für alle
Messbereiche, mit Stöpsel- oder Kurbelschal-
tung, in jeder gewünschten Ausführung. —
Kompensations-Apparat für genaue Spannungs-
messung in 6 Modellen. — **Normal-Elemente**,
beglaubigt von der Physik.-Techn. Reichs-
anstalt — **Sämtliche Widerstände** auf Wunsch
als Präzisionswiderstände beglaubigt. — Ver-
kaufslager von Manganin-Draht und -Blech
von der Isabellenhütte in Dillenburg.

— Illustrierte Preisliste. —

W. Niehls, Berlin N. 37, Schönhauser Allee 171.

Königl. Preuss. Staatsmedaille.

Glastechnische Instrumente.

Spezialität: Hochgradige Quecksilber-Thermometer $+550^{\circ}$ u. 580°
Cels. mit und ohne Prüfungsschein der Phys.-Techn. Reichsanst.
Thermometer für Kältegrade bis -200° Cels. Selbstthätige
Luftpumpen nach Professor Neesen. Apparate für Schulen.

Härtescala für Glas
nach Niehls, in
Kästchen nebst
Probirstäbchen.

Glashähne, in wel-
chen das Kücken
nach meiner Konstruktion gasdicht festgehalten wird.



Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Lehrbuch der Experimentalphysik

VON

E. von Lommel,

weil. Professor an der Universität München.

Sechste Auflage. Durchgesehen von Prof. W. König.

574 Seiten. 8°, mit 480 Fig., Portrait und Spektraltafel. 1900.

Preis M. 6.40; geb. M. 7.20.

Elektrotechnische Zeitschrift: „Die Grundlehren der Physik wer-
den ohne weitläufige mathematische Entwicklungen dem heutigen
Standpunkte unserer Kenntnisse entsprechend allgemein verständ-
lich dargestellt. Es werden nur elementare mathematische Kennt-
nisse vorausgesetzt. Das Buch ist in seiner Art sehr vorzüglich
und kann auch zum Selbststudium empfohlen werden.“

Zeitschrift f. d. Real- und Schulwesen (Wien): „... wir müssen schon,
was die Reichhaltigkeit betrifft, das vorliegende Lehrbuch den
besten derartigen an die Seite stellen. Aber auch in Bezug auf
die klare und übersichtliche Darstellung — selbst der schwierigsten
Partien — entspricht es den strengsten Anforderungen.“

R. Fuess, mechanisch-optische Werkstätten. Steglitz b. Berlin.

— Abtheilung I. —

Projectionsapparate, optische
Bänke (mit und ohne Triebbewegung
der Schlitten) zur Demonstration phy-
sikalischer und chemischer Vorgänge.
(Ausführliche Cataloge und Beschrei-
bungen stehen zu Diensten.)

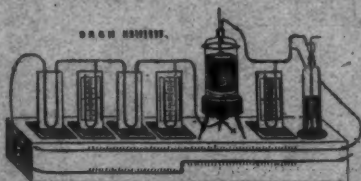


Spectrometer, Quarspectrographen nach Schumann, Gitterspectro-
graphen eigener Construction, Heliostaten, Kathetometer etc. etc.
(Siehe auch das Inserat im vorigen Hefte.)

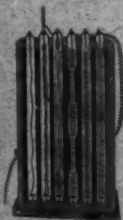
— Sämmtliche Instrumente meist am Lager. —

RICHARD MÜLLER-URI

BRAUNSCHWEIG, Schloßnitzstrasse 19.



Stromdemonstrations-Apparat.



Vacuum-Scala.

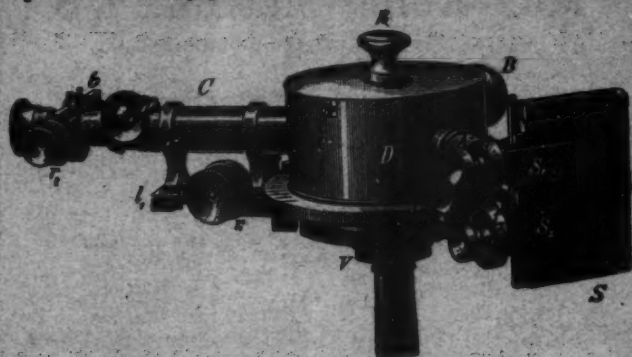
Vibrator-
Apparat
nach
Mc Farlan-
Moore.



Neueste Vorlesungs- und
Laboratoriums-Apparate
in vorzüglichster Ausfüh-
rung, u. a.:

Röntgen-Rohr
für schwachen Strom,
D. R. G. M., Strom-Demon-
strations-Apparat nach
Prof. Möller u. Schmidt,
Vacuum-Scala nach Cha's
R. Cross, Mac Farlan
Moore-Apparat und
Leuchtröhren, modificirt,
Spectral-Röhren (Argon,
Helium), Arons' Röhre
und Bogenlampe,
Capillarlichtröhren,
Vacuum-Röhren nach
Geissler, Crookes u. s. w.

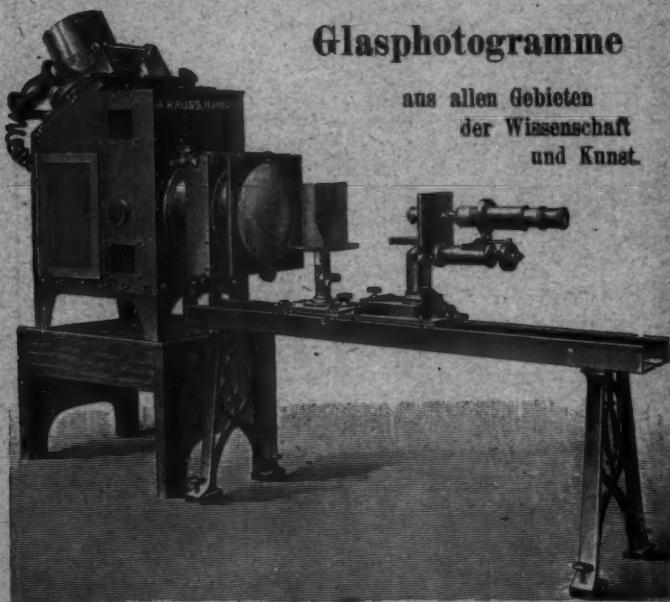
Spectral-Apparate und Photometer.



Projections-Apparate

Glasphotogramme

aus allen Gebieten
der Wissenschaft
und Kunst.



Optisches Institut von **A. Krüss**

Inhaber: Dr. Hugo Krüss.

HAMBURG.

Max Kohl, Chemnitz i. S.

Werkstätte für Präzisionsmechanik,

fertigt als Spezialität:

Grosse Funken-Induktoren

in höchster Vollkommenheit und gegen Durchschlagen gesichert, von 100—1000 mm Schlagweite, mit Platin- und Quecksilber-Unterbrecher.

Neuheit: Rotirender Quecksilber-Unterbrecher für grössere Induktoren.

Dieser Apparat funktioniert vorzüglich und arbeitet ohne Spritzen. Er eignet sich speziell für Röntgen-Aufnahmen sowie Durchleuchtungen, seine Schnelligkeit ist in weiten Grenzen regulirbar.

Neue, vorzügliche Röntgen-Röhren.

Praktische Stativ für dieselben, mit schwerem Eisenfuss, langer isolirender Klemme, gestattend, die Röhre jedem Körpertheil beliebig zu nähern.

Kryptoskope in verbesserter, sehr bequemer Anordnung.

Neu! Wechselstrom-Unterbrecher

mit dem man jeden Funkeninduktor ohne irgend welche Transformation durch Wechsel- oder Drehstrom betreiben kann. Es wird derartige Strom eingeführt und man kann ohne Weiteres aus dem Induktor intermittirenden Gleich-Strom entnehmen. Patente in allen Kulturstaaten angemeldet. Preis des Unterbrechers: 160 Mk.

Elektrolyt-Unterbrecher

nach Dr. Wehnelt, sowie dazu geeignete Funkeninduktoren u. Röntgenröhren — Neu! **Spezial-Induktoren** für Wehnelt-Betrieb durch Wechsel-Strom, dabei ihre volle Funkenlänge u. vorzügl. scharfe Bilder gebend.

Neu! Röntgenröhren, Neu!

speziell für den **Elektrolyt-Unterbrecher** hergestellt. Dieselben ermöglichen **Beckenaufnahmen** in 10—20 Sekunden.

Selenzellen für lichtelektrische Versuche und Lichttelegraphie in guter, für Demonstrationszwecke sehr geeigneter Ausführung.

Vakuumempfänger nach Prof. Zickler für Licht-Telegraphie.

Fabrikation physikalischer Instrumente, Apparate nach Tesla, Hertz, Marconi.

Kromoskope für Projektion von Gegenständen und Landschaften in vollen Naturfarben.

Projektionsapparate für Bogenlicht, Gleich- oder Wechselstrom, Kalklicht, Acetylen- oder Zirkonbeleuchtung, mit angestrichter optischer Bank.

Durch einfache, aber vortheilhafte Anordnung ist es möglich, einen derartigen Apparat mit guter Optik schon zu sehr mässigen Preisen zu liefern.

Vollständige Einrichtungen von physikalischen u. chem. Auditorien in gediegener, zweckmässiger Ausführung.

Referenzen von Universitäten, technischen Hochschulen, Gymnasien, Realgymnasien etc. stehen zu Diensten. Bis jetzt sind ca. 350 Einrichtungen geliefert worden.

Spezial-Listen auf Wunsch.

Gülcher's Thermosäulen mit Gasheizung.

Vorteilhafter Ersatz für galvanische Elemente.

Constante electro-
motorische Kraft.

Geringer Gasverbrauch

Hoher Nutzeffect.



Keine Dämpfe
kein Geruch.

Keine Polarisation, da-
her keine Erschöpfung.

Betriebsstörungen
ausgeschlossen.

Alleiniger Fabrikant: Julius Pintsch, Berlin O., Andreastr. 72/73.
Niederlage auch bei E. Leybold's Nachf., Cöln a. Rhein.

Dr. Schleussner's Trockenplatten

erfreuen sich auch in wissenschaftlichen Kreisen wegen ihrer hohen **Empfindlichkeit und Gleichmässigkeit** einer allgemeinen Beliebtheit.

Spezialitäten: Momentplatten für Astronomische und Röntgen-
aufnahmen, für Aufnahmen fliegender Geschosse, Microphotographie
und Spectralphotographie. — Orthochromatische Platten, Abzieh-
platten für Lichtdruck, Celluloidfolien. — Rollfilme für Tageslicht-
cameras.

Trockenplattenfabrik a. Actien

vormals **Dr. C. Schleussner in Frankfurt a. M.**

F. Sartorius, Göttingen.

Mechanische Werkstätten zu Göttingen und Rauschenwasser.

Waagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke.

== **Specialität:** ==

Analysenwaagen

nur eigener bewährtester Construction.

Man verlange ausdrücklich Original-Sartorius-Waagen, da Nach-
ahmungen in den Handel gebracht werden.



Sartorius' neuer Wärmekasten

zum Brüten von Bacillen und zum Einbetten
mikroskopischer Präparate in Paraffin für
beliebiges Heizmaterial, unabhängig von
Gasleitung, mit vielfach prämiirter Wärme-
regulirung.

Patentirt in Deutschland, England,
Belgien, Oesterreich-Ungarn etc.

Auf allen besuchten Ausstellungen
prämiirt, zuletzt Weltausstellung Brüssel,
Diplom d'honneur und Preis 500 Fr., für
beste Construction in Feinwaagen.

Kataloge in 3 Sprachen gratis und franco.

— Vertreter in allen Ländern. —

A. E. G.-Röntgen-Apparate.



Turbinen-Quecksilber-Unterbrecher für Gleichstrom

mit beliebigen Unterbrecher-Zahlen.

Combinirt mit Telegraphen-Taster für Funken-Telegraphie.

für Wechselstrom

beliebiger Spannung und Periodenzahl, für Induktionsbetrieb
und elektrolytische Arbeiten an Wechselstromnetzen.

Funken-Induktoren • Röntgen-Röhren

Widerstände • Schalttafeln • Leuchtschirme • Verstärkungsschirme
und sonstiges Zubehör.

Prospecte und Anschläge kostenlos.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft
BERLIN.

XII. 45.

Siemens & Halske A.-G.

Berliner Werk

Berlin S. W., Markgrafenstrasse 94

Wissenschaftliche und technische Messinstrumente

Zeiger- und Spiegelgalvanometer

**Messbrücken zur Bestimmung von Widerständen,
Temperaturkoeffizienten und der Leitungsfähigkeit
von Metallen**

sowie zur Messung von Normalwiderständen

Kompensationsapparate

Zweigwiderstände und Dekadenwiderstände

Kondensatoren

Röntgen-Einrichtungen

Funkeninduktoren

Deprez-Unterbrecher. Motor-Unterbrecher

Quecksilberwippe. Wehnelt-Unterbrecher

Apparate

zu

Marconi- und Tesla-Versuchen

Ozon-Anlagen

für Laboratorien und technische Betriebe

Einrichtungen

für

Elektrochemische Laboratorien

Keiser & Schmidt
Berlin N., Johannisstr. 20.

Ampèremeter und Voltmeter
nach Deprez-d'Arsonval, D. R.-P.
Funkeninduktoren, Condensatoren, Spiegelgalvanometer.

Thermo-Element
nach Angabe des Herrn Prof. Dr. Rubens.

Pyrometer
zum Messen von Temperaturen bis 1600° Celsius.

Galvanometer
zu Linde'schen Kältemessungen.

== Preisverzeichnisse kostenfrei. ==

Brüssel 1888, Chicago 1893, Erfurt 1894:
Vorzüglichkeitspreise und höchste Auszeichnungen.

Ephraim Greiner, Stützerbach (Thür.)

(Inhaber: Bleier, Greiner & Kühn)

Glas-Instrumenten-, Apparaten- u. Hohlglas-Fabrik.

Fabricirt und liefert aus Glas von vorzüglich chemisch-technischer
Beschaffenheit als Specialitäten:

Apparate u. Instrumente jeder Art für Chemiker, Physiker, Aerzte, Pharma-
ceuten, Techniker, allerlei Fabrikgebrauch, zur technischen Gasanalyse, zur Masse-
analyse, zur Prüfung u. Untersuchung von Milch etc. — Patent-Kälteapparate
nach Dr. Ferd. Evers. Glashähne D.R.G.M.

Neu! Gesichte chem. Messgeräte nach Vorschrift d. K. Normal-Aich. Com.
Gesichte Thermo-Alkoholometer nach Gewichtsprozenten u.
Thermo-Arëometer f. Mineralöle u. specif. Gewicht, mit Aichscheinen.

Normal- Arëometer, -Milchprober, -Saccharometer, -Thermometer,
sowie chemische Thermometer aus Jenaer Normal- und Ber-
silikatglas, mit und ohne amtlichen Prüfungschein.

Waagen für alle speciellen Flüssigkeiten der Alkoholometrie, Arëometrie,
Saccharometrie etc.

Thermometer für alle Zwecke, Quecksilber-Barometer u. Barometer-
röhren.

Glasröhren u. -Stäbe. In der Glashütte gefertigte Hohlglasartikel.
Horn- u. Beinwaaren, Platin- u. Porzellangeräthe, Stativ u. Aus-
rüstungsartikel.

Analysen-, Brief-, Hand-, Hydrostatische, Präcisions- u. Tairirwaagen,
sowie Gewichte, geacht u. ungeacht, bester Qualität, zu Fabrikpreisen.

Exacte Expert nach allen Ländern. Mässige
Ausführung. Kataloge auf Wunsch franco. Preise.



E. Leitz, Wetzlar,

Fillialen:

Berlin N.W. und New York.

Vertretung in München:

Dr. A. Schwalm, Sonnenstr. 10.

Mikroskope

Mikrotome, Lupen-Mikroskope,
mikrophotogr. Apparate.

Über 50 000 Leitz-Mikroskope
im Gebrauch.

Projections-Apparate

für Diapositiv-Endoskop- u.
Mikroskop-Projection.

Kataloge in deutscher, engl. und franz. Sprache kostenfrei.

Alt, Eberhardt & Jäger, Ilmenau i. Thür.

Eigene Hohlglashütte, Lampenbläse, Hohl-, Flach-
u. Spiegelglasschleiferei, Holzwaarenfabrik, Mechan.

Werkstatt, Schriftmalerei u. Emailir-Anstalt
fabriciren:

Chemische, elektrochemische und physikalische
Apparate und Utensilien.

Vollständige Einrichtungen
von

Laboratorien für Universitäten,
höhere Lehranstalten, Schulen,

Fabriklaboratorien des chemischen Grossbetriebes.

Hochgradige Thermometer u. Glasinstrumente
für Wissenschaft und Technik in allen Ausführungen.

Grosses Lager chemischer Messgeräthe.

Ärömeter für alle speciellen Flüssigkeiten.

—+ Exacte Ausführung. —+ Einige Proben. —+

== Eigenes chemisches Laboratorium. ==



Julius Brückner & Co.,

Ilmenau in Thüringen,

Hohlglashüttenwerk, Hohl- und Flachglas-Schleiferei,
Holzbearbeitung mit Motorbetrieb, Lampenbläserei, Schilder-
malerei und Mechanische Werkstätten,

fabriziren

Glasinstrumente für chemische,
pharmaceutische, physiologische und bak-
teriologische etc. Zwecke.

Apparate zu Vorlesungen über Experimental-Chemie.

Vollständige Ausrüstung chemischer Laboratorien.

Lichtelectrische Apparate — Geisler'sche —,
Crookes'sche und Röntgenröhren.

Spectralröhren.

Glaspräcisionsinstrumente.

Barometer, Aräometer, Thermometer für Wissenschaft und
Technik mit und ohne optischen Prüfungswein.

== Tadellose Ausführung aller einschlägigen Apparate. ==



PAUL GEBHARDT

Mechaniker und Optiker

(Inhaber der Berliner Lehrmittel-Anstalt)

BERLIN C.,

Neue

Schönhanser Str. 6.



Permanente Lehrmittel-Ausstellung.

Reich illustrierte Kataloge versandt an
Interessenten gratis und franko.

Fabrik und grösstes Lager sämtlicher physikalischer, elektrischer,
optischer, chemischer Lehrapparate.

Polymeter

Für
Meteorologie

und verwandte Naturwissenschaften zur Messung von:
1) Temperatur, 2) relativer Feuchtigkeit, 3) Dunstdruckmaxima, 4) Maximalgehalt eines Kubikmeter Luft an Wasserdampf, 5) Gradsahl, 6) Taupunkt, 7) Dunstdruck, 8) Gewicht des Wasserdampfes für jeden beliebigen Raum.

Dadurch ist das Polymeter ein einzigartiges Instrument zur Vorausbestimmung des Wetters.

Für
Hygiene.

Lambrechts Haarhygrometer sind die einzigen Feuchtigkeitsmesser, welche für Zimmerluftprüfungen in Frage kommen. Was sich sonst für den Zweck von anderer Seite anbietet, darf jedem denkenden Menschen verdächtig erscheinen. Es sei gewarnt vor Hygroskopen (fälschlich auch Hygrometer, sogenannt Normal-Hygrometer genannt), die in jedem Zweck wertlos.



Vielmesser.

Für
Technik und Gewerbe.

In welchem Betriebe hat Temperatur und Luftfeuchtigkeit keinen Einfluss auf die Gegenstände der Fabrikation oder Lagerung? Selbst die Betriebe, in denen Feuchtigkeitsmessungen unumgänglich notwendig sind, ungezählte. Es muss der Einsicht eines Jeden überlassen bleiben, das Polymeter für seine Zwecke nutzbar zu machen. Als eines der größten Kontingente sei nur die Industrie für Gespinnte und Gewebe genannt.

Preise:

In Messing Mk. 20.—
In Phosphorbronze (oxydirt nicht) Mk. 25.—
Die Skalen auf Milchglas gemalt: Mk. 5.— mehr.
Das Thermometer amtlich geprüft: Mk. 5.— mehr.
Fensterwinkel, um das Instrument bequem vom Zimmer aus beobachten zu können

Mk. 5.—

Schutzgehäuse für gewerbliche Betriebe Mk. 5.—

Reisepolymeter in Etui mit Baumschraube und Reservethermometer Mk. 36.—

Miniat. Reisepolymeter in Etui mit Loupe, Reservethermometer und Fusa, um das Instrument auch als Tischpolymeter gebrauchen zu können Mk. 30.—

Wilh. Lambrecht, Göttingen.

Gegründet 1859.

Ed. Liesegang, Düsseldorf.

Specialfabrik für Projektionsapparate.

— Elektromotoren-Betrieb. —

Gegründet

1854.



Apparate
zur Projektion von
Experimenten,
undurchsichtigen
Gegenständen.
Horizontalprojektion.

Projektionsapparate.

Zubehörteile: Kalklicht für komprimierte Gase, Sauerstoff mit Leuchtgas, Äther, Wasserstoff. Sauerstoffgasometer zur Selbsterstellung des Gases. Acetylenapparate. Elektr. Bogenlampe „Volta“ erleichtert das sonst schwierige Centrieren des Lichtpunktes bei mikroskopischer Projektion. Projektionsmikroskope u. Polariscope nebst Präparaten. Laternbilder aus allen Gebieten der Kunst und Wissenschaft. Lager 30 000 Stück.

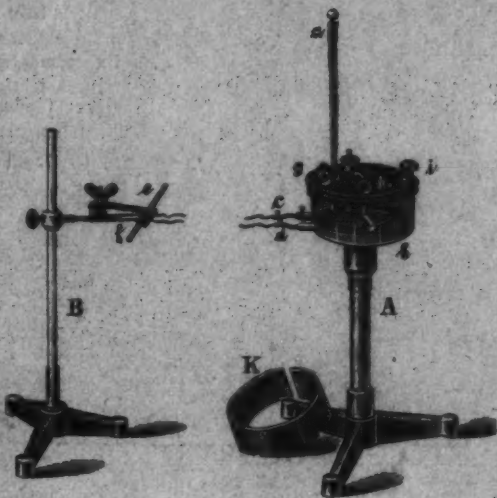
= Anfertigung von Apparaten nach speciellen Angaben. =

Kataloge auf Wunsch gratis und franko.
Referenzen zu Diensten.

Ed. Liesegang, Düsseldorf.

E. Leybold's Nachfolger

Köln a. Rh.



Erreger für stehende elektrische Wellen

nach Blondlot-Coolidge.

(Wied. Ann. 67, pag. 578, 1899.)

➔ Separat-Prospekt auf Verlangen. ➔

Mit einer Beilage von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

